



Mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de couches minces par des essais dérivés de la nanoindentation : application à la microélectronique et au biomédical

Sébastien Roy

► To cite this version:

Sébastien Roy. Mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de couches minces par des essais dérivés de la nanoindentation : application à la microélectronique et au biomédical. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. Français. NNT : 2008ENMP1535 . tel-00289845

HAL Id: tel-00289845

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00289845>

Submitted on 23 Jun 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

M. Gérard BERANGER	Président
M. Michel DUPEUX	Rapporteur
M. Etienne BARTHEL	Rapporteur
M. Frédéric RAYNAL	Examineur
Mme. Evelyne DARQUE-CERETTI	Examineur
M. Eric FELDER	Examineur

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Centre de Mise en Forme des Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Je souhaite remercier en premier lieu le groupe *Surfaces et Tribologie* dirigé par M. **Pierre Montmitonnet** pour m'avoir accueilli durant ces trois années.

Toute ma reconnaissance s'adresse en particulier à mes deux directeurs de thèse, Mme **Evelyne Darque-Ceretti** et M. **Eric Felder**, pour leur travail d'encadrement remarquable, leurs encouragements perpétuels et leur compétence scientifique qui ont été les facteurs déterminants de la réussite de ce projet.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un contrat CIFRE avec la société Alchimer et je ne saurais trop remercier Messieurs **Christophe Bureau** et **Patrick Rabinzohn** pour la confiance qu'ils ont bien voulu m'accorder en acceptant de lancer cette étude.

J'exprime tout ma gratitude à M. **Gérard Béranger**, professeur émérite à l'Université de Technologie de Compiègne, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Mes plus sincères remerciements vont à Messieurs **Michel Dupeux** et **Etienne Barthel** pour leur examen minutieux de ce travail et les remarques pertinentes dont ils m'ont fait part.

J'adresse enfin mes plus vifs remerciements à M. **Frédéric Raynal** pour avoir accepté d'être membre du jury et de représenter les sociétés Alchimer et Alchimedics lors de la soutenance.

Cette thèse n'aurait pas pu se réaliser sans la participation de M. **Georges Bossis** qui m'a gentiment accueilli au sein du laboratoire LPMC de l'Université de Nice pour les essais de nanoindentation.

Je tiens également à remercier les membres d'Alchimer et d'Alchimedics avec qui la collaboration a toujours été fructueuse : **Hervé Monchoix**, **Aymeric Seron**, **Isabelle Bispo** et **Nicolas Shan**.

Le plaisir de venir travailler au Cemef n'aurait pas été présent sans mes collègues de promotion : **Fabien**, **Marc**, **Mathilde**, **Olivier**, **Grégory**, **Sébastien**, **David**, **Alice** et mes collègues de bureau successifs : **Mariane**, **Benoît**, **Laurence**, **Sabine** et **Gilles**.

Je remercie enfin chaleureusement ma famille et tout particulièrement **Cécile**, pour son soutien au quotidien.

<i>Nomenclature</i>	4
<i>Introduction</i>	7
<i>Chapitre I. Contexte de l'étude</i>	10
1. Introduction	12
2. Alchimer : dépôt de couches minces pour la microélectronique	13
2.1 L'interconnexion cuivre	13
2.2 L'offre technologique d'Alchimer	15
2.3 Description de la problématique scientifique.....	17
3. AlchiMedics : dépôt de couches minces pour le biomédical	18
3.1 Le revêtement de stent actif	18
3.2 L'offre technologique d'AlchiMedics	19
3.3 Description de la problématique scientifique.....	20
4. La mesure de l'adhérence des couches minces	21
4.1 Adhésion et adhérence	21
4.2 L'application aux couches minces.	23
4.3 Les essais d'adhérence dérivés de l'indentation	26
5. Conclusions et objectifs	30
<i>Chapitre II. Mesure des propriétés mécaniques des matériaux par nanoindentation</i>	35
1. Introduction à l'essai de nanoindentation	37
1.1 Historique de l'essai	37
1.2 Modèle d'Oliver et Pharr	39
2. Description du nanoindenteur XP	42
2.1 Principe de fonctionnement	42
2.2 Mesure de la raideur en continu	44
2.3 Détection de la surface	46
3. Calibration d'une pointe Berkovich sur échantillon de silice fondue	48
3.1 Principe de la calibration.....	48
3.2 Exemple de calibration d'une pointe	49
3.3 Mise en évidence du défaut de pointe	51
4. Résultats expérimentaux sur couches minces de cuivre sur substrat SiO₂/ Si	54
4.1 Echantillons étudiés	54
4.2 Observations générales	55
4.3 Résultats sur les différents recuits.....	58

5. Interprétation par simulation numérique	63
5.1 Objectifs de la simulation numérique	63
5.2 Description du modèle	64
5.3 Résultats sur matériaux massifs	67
5.4 Résultats sur couches minces de cuivre	74
5.5 Influence de l'écrouissage.....	80
6. Conclusions.....	83

Chapitre III. Mesure de l'adhérence des couches de cuivre par nanoindentation sur coupe ou « Cross-Sectional Nanoindentation » (CSN)..... 87

1. Introduction.....	89
1.1 Principe et historique de l'essai de nanoindentation sur coupe	89
1.2 Problématique scientifique et échantillons étudiés	93
2. Procédure expérimentale appliquée aux couches de cuivre.....	94
2.1 Préparation des échantillons.....	94
2.2 Positionnement de l'indenteur et contrôle de la pénétration.....	95
3. Résultats expérimentaux	100
3.1 Etude de différents recuits de la couche Cu sur substrat plan.....	100
3.2 Application aux structures gravées	103
4. Modélisation numérique de l'essai de CSN	106
4.1 Objectifs de la simulation numérique	106
4.2 Description du modèle	107
4.3 Calcul de l'énergie de déformation.....	109
4.4 Comparaison du profil du blister et influence de l'écrouissage.....	111
5. Conclusion	113

Chapitre IV. Mesure de l'adhérence des couches SiN et SiCN par micro-rayure et application de l'essai aux matériaux du biomédical..... 116

1. Introduction.....	118
1.1 Présentation de l'essai de rayure.	118
1.2 Problématique scientifique liée aux couches SiN et SiCN, échantillons étudiés.....	119
2. Procédure expérimentale appliquée aux couches « cG™ Dielectric Cap ».....	120
2.1 Description de la procédure « rayure » sur le Nanoindenteur XP®	120
2.2 Détermination d'une force critique d'endommagement	123
3. Résultats avec différents traitements de surface Alchimer (échantillons SiN)	126
3.1 Classement des échantillons selon la force critique.....	126
3.2 Analyse des courbes de pénétration	129
4. Influence de l'épaisseur du revêtement (SiCN) et de l'état d'usure de la pointe.....	132

4.1	Influence sur la force critique	132
4.2	Influence sur la pénétration et la dureté apparente	133
4.3	Influence sur la pénétration critique et sur l'aire de contact critique	136
5.	Interprétation par simulation numérique 3D	138
5.1	Objectifs de la simulation numérique	138
5.2	Description du modèle	138
5.3	Etude des forces générées sur l'indenteur	142
5.4	Etude des contraintes dans la couche SiCN et à l'interface	147
6.	Application de l'essai de microrayure aux revêtements du biomédical	152
6.1	Protocole expérimental et échantillons étudiés	153
6.2	Comportement des couches polymères et détermination d'une force critique	154
6.3	Résultats	155
7.	Conclusion	159
7.1	Résultats obtenus sur les couches SiN et SiCN	159
7.2	Application de l'essai au biomédical	160
<i>Conclusions et perspectives.....</i>		<i>163</i>
<i>Annexe. Calcul de la fonction d'aire d'un indenteur Berkovich.....</i>		<i>168</i>

Nomenclature

Index des principaux symboles utilisés dans le manuscrit

Symboles généraux

Symbole	Unité	Description
B	Pa	consistance
e	m	épaisseur du revêtement
E	Pa	module de Young
$\bar{\epsilon}$	-	déformation plastique équivalente
G_c	J.m ⁻²	taux critique de restitution d'énergie
h_0	m	défaut de pointe de l'indenteur
h^*	m	hauteur de contact à la fin de la partie sphérique de l'indenteur
θ	deg	demi-angle au sommet de l'indenteur (cône de révolution)
\bar{m}	-	coefficient de frottement de Tresca
μ	-	coefficient de frottement de Coulomb
n	-	indice d'écrouissage
r	m	rayon de courbure de la pointe de l'indenteur
σ_0	Pa	contrainte d'écoulement plastique
ν	-	coefficient de Poisson

Nanoindentation

a	m	rayon de contact indenteur-matière
A	m ²	aire de contact projetée
α	N.m ^{-m}	constante de la loi puissance de la courbe de décharge (O&P)
β	-	facteur de correction pour le calcul du module de Young (O&P)
c	-	facteur de forme
d	m	distance de la section depuis la pointe de l'indenteur
D	m	diamètre de l'empreinte en dureté Brinell
E_i	Pa	module de Young de l'indenteur
E_r	Pa	module de Young apparent en indentation
E^*	Pa	module de Young réduit = $E/(1-\nu^2)$
E'	Pa	module de conservation (matériaux viscoélastiques)
E''	Pa	module de perte (matériaux viscoélastiques)
ϵ	-	constante géométrique pour le calcul de h_c (O&P)
h	m	déplacement vertical de l'indenteur
h_c	m	hauteur de contact sous charge
h_r	m	profondeur de l'empreinte résiduelle

h_s	m	déplacement vertical de la surface à la limite du contact
H	Pa	dureté du matériau
H^*	-	dureté réduite = H/σ_0
m	-	exposant de la loi puissance de la courbe de décharge (O&P)
P	N	force normale appliquée
\dot{P}	N.m ⁻¹	vitesse de chargement
R	m	rayon du modèle
S	N.m ⁻¹	raideur de contact
ν_i	-	coefficient de Poisson de l'indenteur
X	-	index d'indentation

Paramètres du nanoindenteur

D_i	N.s.m ⁻¹	amortissement de l'appareil
D_s	N.s.m ⁻¹	amortissement de l'échantillon
F	N	force brute appliquée sur la colonne
F_0	N	force d'excitation
K	N.m ⁻¹	raideur globale du dispositif
K_f	N.m ⁻¹	raideur de la colonne
K_s	N.m ⁻¹	raideur des ressorts de maintien
m	Kg	masse de la colonne
ϕ	rad	déphasage
t	s	temps
V	m.s ⁻¹	vitesse de déplacement de la surface de l'échantillon
ω	s ⁻¹	pulsation
χ	s ⁻¹	vitesse de chargement exponentielle
z	m	déplacement brut de la colonne
z_0	m	amplitude d'excitation

Essai de nanoindentation sur coupe

a	m	demi-largeur du blister
A	m ²	aire délaminée
d	m	distance indenteur-interface
b	m	demi-largeur du coin de silicium
δ_p	m	pénétration correspondant à la déformation plastique du silicium
h_{max}	m	pénétration maximale de l'indenteur
P_c	N	force de rupture du coin de silicium
R	-	rapport géométrique = $(a-b)/u_f$
T_i	J.m ⁻²	énergie de déformation du blister par unité d'aire
u_f	m	déplacement résiduel du film de cuivre
u_0	m	déplacement maximal du film de cuivre
U	J	énergie de déformation élastique du film de cuivre
W	J	énergie totale de déformation du blister

W_A	J.m^{-2}	énergie de déformation du blister par unité d'aire
-------	-------------------	--

Essai de micro-rayure

a	m	rayon de contact indenteur-matière
F_{prof}	N	force appliquée pour les mesures de profil
h	m	pénétration pendant la rayure
h_r	m	pénétration résiduelle
d	m	distance rayée
F_0	N	force initiale en rayure
F_{max}	N	force maximale en rayure
F	N	force normale appliquée pendant la rayure
F_c	N	force critique d'endommagement
h_c	m	pénétration critique d'endommagement
H_{app}	Pa	dureté apparente en rayure
$A(h)$	m^2	fonction d'aire de l'indenteur
A_c	m^2	aire de contact critique d'endommagement
L_x	m	longueur du modèle numérique
L_y	m	largeur du modèle numérique
F_i	N	force suivant l'axe i exercée sur l'outil rigide
σ_{ij}	Pa	contrainte sur la face de normale j dans la direction i
N_d	-	nombre de délaminages par unité de longueur rayée

Index des abréviations

AFM	Atomic Force Microscope (microscope à force atomique)
ALD	Atomic Layer Deposition (dépôt par couches atomiques)
BSE	Back Scattering Electron Imaging (imagerie en électrons rétro-diffusés)
CMP	Chemical Mechanical Polishing (polissage mécano-chimique)
CVD	Chemical Vapour Deposition (dépôt chimique en phase vapeur)
DES	Drug Eluting Stent (stent à élution médicamenteuse ou stent actif)
EBSD	Electron Back Scattering Diffraction (diffraction d'électrons rétro-diffusés)
ECD	Electrochemical Copper Deposition
FIB	Focused Ion Beam (faisceau ionique focalisé)
MEB	Microscope Electronique à Balayage
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (CVD assisté par plasma)
PLA	polylactide
PLGA	copolymère polylactide-glycolide
PVD	Physical Vapor Deposition (dépôt physique en phase vapeur)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (spectroscopie de photoélectrons)
4PB	Four Points Bending test (essai de flexion quatre points)

Introduction

La présente étude a été effectuée dans le cadre d'un contrat CIFRE avec les sociétés Alchimer et AlchiMedics, spécialisées dans le dépôt de couches minces métalliques, céramiques et polymères pour des applications en microélectronique et en biomédical. L'objectif qui nous a été confié, lors de la définition du sujet de thèse, est de développer des méthodes de mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de ces revêtements.

Les couches minces sont des couches de matière de très faible épaisseur, typiquement inférieure à dix microns, déposées à la surface d'un matériau appelé substrat. Elles peuvent être utilisées à plusieurs fins, comme, par exemple, la protection d'un objet contre les agressions chimiques (corrosion) ou mécaniques (frottement, usure, ...), ou pour créer des surfaces ayant des caractéristiques spécifiques (hydrophilie, biocompatibilité, conductivité électrique, ...) : on parle alors de fonctionnalisation de surface. Parmi les très nombreux exemples de réalisation industrielle, il est courant de citer le verre ophtalmique, revêtu de nombreuses couches minces pour les traitements anti-rayure, anti-reflet et anti-choc. De nouveaux champs d'application ont récemment vu le jour, notamment dans l'industrie de la microélectronique, très demandeuse en couches ultra-minces (à l'échelle nanométrique) dotées de propriétés conductrices, isolantes ou protectrices, servant à la fabrication des microprocesseurs. Les couches minces connaissent également une forte expansion dans le domaine du biomédical, avec l'utilisation de couches très dures de type diamant pour le revêtement des prothèses de hanche, ou de couches polymères chargées de principes actifs pour les stents à élution médicamenteuse.

Les propriétés mécaniques d'un matériau sont déterminées par un ensemble de grandeurs, telles que le module de Young ou la limite d'élasticité, qui caractérisent sa résistance à une déformation imposée. Elles permettent d'orienter le choix d'un matériau pour une application visée, au même titre que les propriétés physico-chimiques, optiques ou électriques. Il n'existe pas de loi de comportement universelle pour les matériaux, et si des modèles existent, ils ne s'appliquent qu'à des matériaux parfaits ou à des cas particuliers. Les propriétés d'un corps solide dépendent, à la fois, de sa composition élémentaire (atomes, molécules) et de sa microstructure (organisation interne). Le plus souvent, les grandeurs mesurées évoluent également en fonction de l'essai mécanique mis en œuvre et de l'échelle à laquelle s'applique cet essai. La caractérisation mécanique d'un matériau est encore plus difficile lorsque celui-ci se présente sous la forme d'une couche mince : il faut alors avoir recours à des moyens de mesure spécifiques qui, bien souvent, ne génèrent pas une sollicitation mécanique simple de la matière, comme le font les essais de traction ou de compression pour les matériaux à l'état massif. C'est le cas de l'essai de nanoindentation qui a été développé, en grande partie, pour répondre au besoin de caractérisation mécanique des couches minces, et qui est utilisé de plus en plus couramment.

L'adhérence caractérise la résistance à la séparation de deux corps et se mesure également par des essais mécaniques. Elle découle des forces d'interactions à l'interface des deux matériaux, regroupées sous le terme d'adhésion. Si cette propriété est, bien sûr, l'une des principales préoccupations des fabricants d'adhésifs ou de colles, on comprendra qu'elle est également particulièrement importante dans le domaine des couches minces. Une couche mince peu adhérente est susceptible de se détacher de son substrat et de provoquer l'avarie du système qu'elle compose. Contrairement aux essais permettant une mesure des propriétés mécaniques intrinsèques, les essais d'adhérence applicables aux couches minces sont extrêmement variés. Le choix d'un essai d'adhérence dépend des matériaux mis en jeu, de l'épaisseur du revêtement et, bien souvent, de l'utilisation future de l'assemblage qui détermine la nature des contraintes auxquelles l'interface sera soumise. La plupart des essais d'adhérence appliqués aux couches minces sont complexes à mettre en œuvre et à interpréter, les seuls essais mécaniquement simples, tels que le clivage, n'étant réalisables qu'à l'échelle macroscopique.

Ce manuscrit présente les travaux réalisés au CEMEF durant trois années de thèse, dont l'objectif est de mettre en place des moyens de caractérisation mécanique adaptés aux couches minces élaborées par Alchimer et AlchiMedics. Il comporte quatre chapitres distincts :

- Dans un premier chapitre, nous décrirons le contexte de l'étude, en retraçant succinctement les activités, très différentes, d'Alchimer et d'AlchiMedics, leurs offres technologiques et les problématiques scientifiques qui nous ont été confiées. Nous présenterons les différentes couches minces étudiées : les couches de cuivre, de SiN et de SiCN déposées sur un substrat à base de silicium par Alchimer et les couches polymères déposées sur de l'acier par AlchiMedics. Nous effectuerons ensuite une brève revue bibliographique sur l'adhésion et la mesure de l'adhérence des couches minces, notamment par des essais basés sur l'indentation.

- Le second chapitre s'attachera à l'essai de nanoindentation normale, dédié à la mesure des propriétés mécaniques des couches minces. Nous présenterons, dans un premier temps, le principe de l'essai, ainsi que le fonctionnement de l'appareil utilisé. L'essai sera ensuite appliqué aux revêtements de cuivre élaborés par Alchimer et nous verrons que le modèle d'interprétation d'Oliver et Pharr, qui fait référence en nanoindentation, n'est pas adapté à ce cas particulier. Pour appuyer cette observation et approfondir la compréhension de cet essai complexe, nous proposerons une modélisation par éléments finis bidimensionnelle. Ce modèle permettra, en outre, de tirer des conclusions primordiales sur le comportement mécanique des couches de cuivre.

- Le troisième chapitre présentera une étude approfondie de l'essai de nanoindentation sur coupe, ou « Cross Sectional Nanoindentation », destiné à la mesure de l'adhérence des couches de cuivre fabriquées par Alchimer. Nous détaillerons la procédure expérimentale de cet essai, et l'appliquerons à différents revêtements de cuivre déposés sur des substrats plans et des substrats gravés. Un moyen d'évaluation rapide de l'adhérence du revêtement sera proposé. Nous développerons enfin un modèle numérique pour quantifier l'essai de CSN par un bilan énergétique. Ces travaux aboutiront à des résultats importants concernant l'influence du recuit sur l'adhérence des couches de cuivre.

– Le quatrième et dernier chapitre concernera l’essai de microrayure, qui a été employé pour caractériser l’adhérence des couches dures SiN et SiCN élaborées par Alchimer. Nous présenterons la procédure expérimentale appliquée à ces revêtements ainsi que les résultats obtenus avec différents procédés de dépôts. Nous conduirons ensuite une étude sur l’influence de l’épaisseur du revêtement et de l’usure de la pointe sur les forces critiques d’endommagement. Comme pour les essais précédents, un modèle numérique sera utilisé pour l’analyse mécanique et l’interprétation des observations expérimentales. L’essai de microrayure sera ensuite appliqué aux revêtements polymères élaborés par AlchiMedics. Nous verrons que la transposition de l’essai aux matériaux du biomédical n’est pas immédiate du fait de la différence de comportement des matériaux polymères par rapport à ceux de la microélectronique. Nous mettrons néanmoins en évidence l’apport de la technologie d’AlchiMedics pour améliorer l’adhérence des revêtements de stents actifs.

Une conclusion générale fera le point sur l’ensemble de ces travaux et dégagera les perspectives ouvertes par cette étude.

Chapitre I. Contexte de l'étude

1. Introduction.....	12
2. Alchimer : dépôt de couches minces pour la microélectronique	13
2.1 L'interconnexion cuivre	13
2.2 L'offre technologique d'Alchimer	15
2.3 Description de la problématique scientifique.....	17
3. AlchiMedics : dépôt de couches minces pour le biomédical	18
3.1 Le revêtement de stent actif	18
3.2 L'offre technologique d'AlchiMedics	19
3.3 Description de la problématique scientifique.....	20
4. La mesure de l'adhérence des couches minces.....	21
4.1 Adhésion et adhérence	21
4.1.1 Les interactions à l'origine de l'adhésion.....	21
4.1.2 La mesure de l'adhérence.....	22
4.2 L'application aux couches minces.	23
4.3 Les essais d'adhérence dérivés de l'indentation	26
4.3.1 Indentation normale	26
4.3.2 Indentation sur coupe	28
5. Conclusions et objectifs	30

1. Introduction

Alchimer est une entreprise basée à Massy (91), issue d'un essaimage du Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay (CEA). Son activité débute en 2001 sur la base de travaux du Laboratoire de Chimie des Surfaces et des Interfaces (LCSI) de la Direction des Sciences de la Matière. Alchimer propose des solutions industrielles de fonctionnalisation de surface. Fonctionnaliser une surface signifie la doter de fonctions spécifiques en associant des molécules, ayant des propriétés particulières, à un procédé de dépôt.

Alchimer s'appuie en particulier sur la technologie de l'électro-greffage (eG^{TM}), récemment développée au LCSI, permettant la croissance contrôlée de films organiques sur des surfaces conductrices ou semi-conductrices à partir de bains de précurseurs polymérisables. Cette méthode électrochimique conduit à la formation de couches polymères extrêmement minces, adhérentes, et épousant parfaitement la géométrie du substrat. Elle a fait l'objet d'une quinzaine de brevets, déposés par le CEA, et qui sont, depuis son essaimage, exploités de manière exclusive par Alchimer. Les différents mécanismes réactionnels proposés pour l'électro-greffage sont présentés en détail dans les travaux de Bureau et Delhalle (1999), Charlier (2003) et Palacin et al. (2004). Les procédés varient selon l'application visée, mais le principe de base reste identique : il consiste à immerger le substrat à revêtir dans la solution contenant les précurseurs organiques et à appliquer une différence de potentiel entre le substrat et une contre électrode, provoquant l'initiation et la propagation d'une réaction de polymérisation à partir de la surface du substrat. Différentes familles de précurseurs peuvent être utilisées, les deux principales étant les monomères vinyliques et les diazoniums.

Les activités d'Alchimer s'orientent rapidement vers deux secteurs distincts, dont les technologies laissent entrevoir des enjeux capitaux concernant le dépôt de couches minces : la microélectronique et le biomédical. Depuis sa création en 2001 avec un effectif de quatre personnes, et son installation dans ses propres locaux en 2004, Alchimer n'a cessé de croître pour compter aujourd'hui une trentaine d'employés. En novembre 2006, la technologie développée dans le domaine du biomédical donne lieu à la création d'une nouvelle société : AlchiMedics. Aujourd'hui, les travaux de recherche et de développement menés par les deux entreprises sont très divers et plusieurs procédés sont en phase de qualification dans des unités de production. Les deux paragraphes suivants présentent les principaux travaux menés par Alchimer et AlchiMedics ainsi que les problématiques scientifiques associées, qui font l'objet de cette thèse.

2. Alchimer : dépôt de couches minces pour la microélectronique

2.1 L'interconnexion cuivre

L'activité menée par Alchimer en microélectronique concerne certaines étapes clés de l'interconnexion cuivre, en particulier le dépôt de couches de germination de cuivre et de couches céramiques de type SiN et SiCN. La fabrication d'un microprocesseur nécessite la construction d'un réseau d'interconnexions en trois dimensions afin d'assurer la distribution des signaux électriques entre les millions de transistors et autres composants présents à la surface d'une tranche de silicium nommée « wafer ». Les différentes lignes de connexion sont obtenues par des procédés de gravure par lithographie et par le dépôt successif de nombreuses couches minces, conductrices ou isolantes. Les structures d'interconnexion peuvent ainsi contenir jusqu'à douze niveaux de lignes métalliques reliés entre eux par des ponts appelés « vias » et isolés par des matériaux diélectriques (figures 1.1 et 1.2)

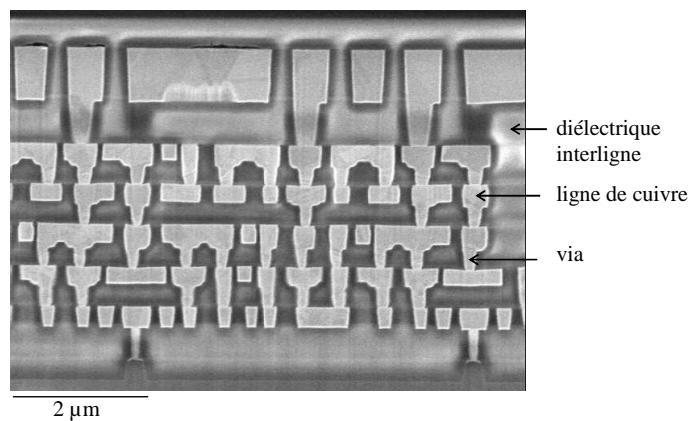


Figure 1.1 : Vue en coupe au microscope électronique à balayage (MEB) d'une structure d'interconnexion en cuivre (Cherault (2006)).

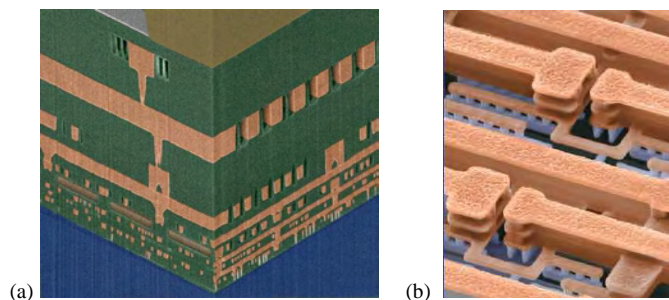


Figure 1.2 : Vues au MEB de structures d'interconnexion en cuivre ; (a) avec le diélectrique (en vert) (source Internet [01]), (b) après retrait du diélectrique (source Internet [02])

Afin d'améliorer la performance des circuits intégrés, l'industrie de la microélectronique cherche à augmenter sans cesse la densité d'intégration des composants. L'accroissement de la densité des

composants permet de réduire la distance séparant les transistors et donc d'augmenter la vitesse de fonctionnement du processeur et d'introduire davantage de fonctionnalités sur la puce. La dimension des structures d'interconnexion ne cesse donc de décroître nécessitant l'introduction de nouvelles architectures et de nouveaux matériaux, ainsi que l'amélioration des procédés de dépôt et de gravure associés. Cette évolution s'effectue par sauts technologiques. Tous les trois ou quatre ans, ces sauts se traduisent par une réduction de la plus petite dimension caractéristique des circuits, qui est aujourd'hui de l'ordre de 90 nm.

Le métal utilisé comme conducteur était à l'origine l'aluminium : bon conducteur de l'électricité et facile à déposer par évaporation thermique, il garantissait également une bonne adhérence avec les principaux matériaux diélectriques. Avec l'augmentation de la fréquence de fonctionnement dans les dernières générations de microprocesseurs, le temps de propagation ou de transfert de l'information est devenu un paramètre critique. Les schémas d'intégration ont été modifiés, l'aluminium étant progressivement remplacé par le cuivre, métal de plus faible résistivité ($1,67 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ contre $2,66 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour l'aluminium), et les matériaux diélectriques classiques à base de silice par des matériaux à faible permittivité appelés « low-k ». Ces nouveaux matériaux permettent d'atténuer le ralentissement du signal dû à la résistance des lignes métalliques et la capacité parasite des couches diélectriques. Cependant, de nouveaux problèmes sont apparus du fait des mauvaises propriétés mécaniques des diélectriques low-k, et de la propension du cuivre à diffuser dans ces diélectriques jusqu'à endommager les circuits. Ainsi le cuivre doit être encapsulé par une couche barrière métallique, constituée d'un film de tantale (Ta) d'environ 10 nm d'épaisseur, servant de couche d'accrochage, et d'un film de nitrure de tantale (Ta₂N₃) d'environ 15 nm d'épaisseur, choisi pour ses propriétés anti-diffusion.

Le schéma d'intégration à base de cuivre est appelé procédé « damascène ». Le matériau diélectrique est dans un premier temps gravé pour former des lignes et vias, qui sont ensuite remplis par du cuivre. Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement à la phase de métallisation, dont les principales étapes sont présentées dans la figure 1.3.

Le wafer de silicium doit, au préalable, être recouvert de différentes couches diélectriques, déposées par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Trois types de couches sont traditionnellement présentes : une couche de 500 nm ou de 1 μm de SiO₂, une couche d'arrêt de gravure de 40 nm de SiC et la couche de diélectrique low-k servant à isoler les lignes de cuivre entre elles. Un procédé de photolithographie et de gravure par plasma permet ensuite de transférer le motif, comportant les chemins de connexion, dans le diélectrique. L'étape de métallisation commence par le dépôt de la couche barrière TaN/ Ta par PVD (Physical Vapor Deposition) (fig. 1.3 (1)).

Le remplissage des tranchées s'effectue en deux étapes : une couche de germination de cuivre de quelques dizaines de nanomètres ou « seed layer » est déposée sur la barrière, traditionnellement par PVD (fig. 1.3 (2)). S'en suit l'étape d'électrodéposition (ECD) d'une couche de 500 à 1000 nm de cuivre permettant de remplir les tranchées (fig. 1.3 (3)). Un recuit est souvent opéré pour recristalliser la couche de cuivre et ainsi améliorer ses propriétés mécaniques et diminuer sa résistivité électrique. Enfin, une étape de polissage mécano-chimique (CMP) permet d'éliminer la surépaisseur de cuivre et d'aplanir la

surface, laissant uniquement apparaître les chemins de connexion (fig. 1.3 (4)). Après un nettoyage par plasma NH_3 , une couche SiCN ou SiN de 40 nm d'épaisseur est déposée par PECVD, servant de barrière de diffusion supérieure et de couche d'arrêt de gravure pour les étapes suivantes (fig. 1.3 (5)).

La fabrication des structures d'interconnexion repose donc sur un procédé pouvant comporter plus de 250 étapes successives qui nécessitent, chacune, une précision et un rendement proche de la perfection.

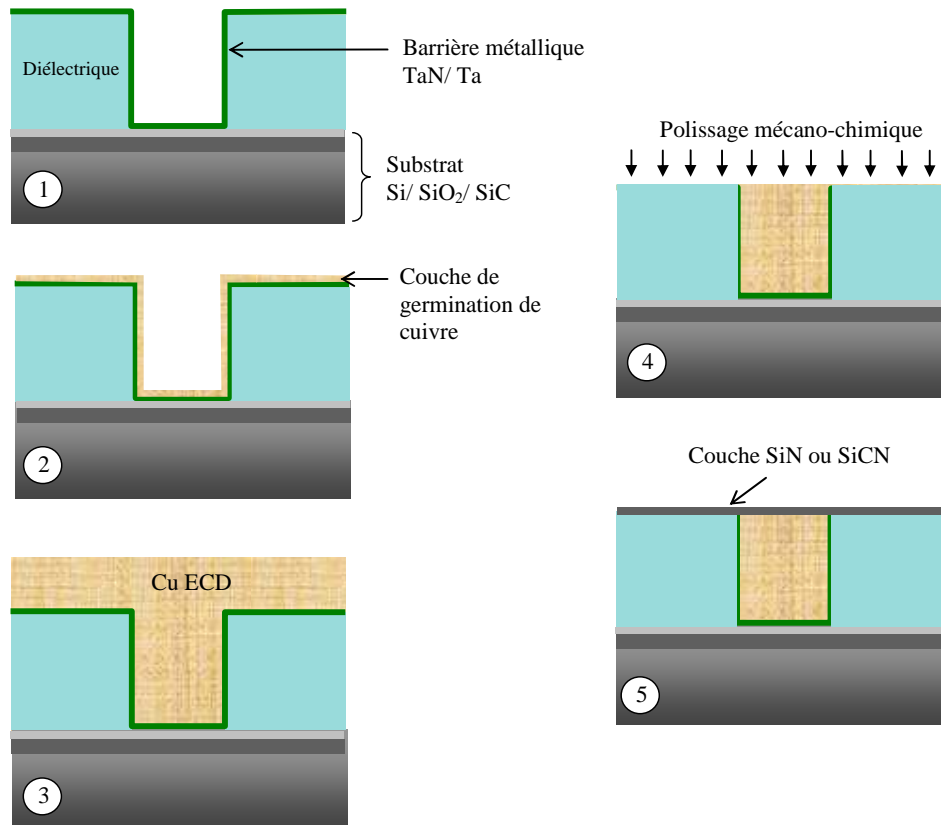


Figure 1.3 : Schéma de l'étape de métallisation du procédé damascène

2.2 L'offre technologique d'Alchimer

Les travaux d'Alchimer, qui nous intéressent dans cette étude, concernent deux étapes distinctes de l'interconnexion : le dépôt de la couche de germination de cuivre et le dépôt de la couche d'arrêt de gravure SiN ou SiCN.

Comme nous l'avons évoqué, la méthode traditionnelle de dépôt de la couche de germination de cuivre est la PVD. Cette méthode consiste à vaporiser les atomes d'une cible sous l'effet d'un plasma. Ces atomes migrent alors dans toutes les directions et se déposent sur le substrat. De fortes limitations sont observées actuellement avec cette technologie lorsque les dimensions d'interconnexion deviennent très petites. En effet, on observe, dans ce cas, un effet de masquage qui conduit à une vitesse de croissance du film plus élevée sur les parties horizontales (haut et fond des tranchées et des vias) par rapport aux parties verticales (flancs des tranchées et des vias).

Cette non-conformité du dépôt est d'autant plus marquée que le facteur d'aspect des tranchées et des vias, c'est-à-dire le rapport hauteur/ largeur est élevé. Il résulte de cette non-conformité de mauvais remplissages des lignes de cuivre, avec pour conséquences une discontinuité des connexions et des problèmes accrus d'électromigration. D'autres techniques de dépôt permettent d'améliorer grandement la conformité, mais elles sont limitées soit par une mauvaise adhésion (CVD), soit par des conditions de dépôt dont le contrôle est critique, une forte contamination et une vitesse de dépôt très lente, et donc un coût élevé (ALD).

C'est dans ce contexte qu'Alchimer propose un nouveau procédé de dépôt de la couche de germination basé sur le principe de l'électro-greffage (Haumesser et al. (2003), Gonzalez et al. (2005), Raynal et al. (2006)). La méthode consiste, de manière simplifiée, à électro-greffer une couche organique associée à des précurseurs métalliques sur le substrat semi-conducteur. Les précurseurs servent ensuite à générer la couche mince de cuivre, baptisée *eG Seed™* (electrografted seed layer). Cette couche de germination obtenue par électro-greffage est parfaitement conforme au substrat et présente une très bonne adhésion avec la couche barrière de tantale (fig. 1.4). Elle permet de procéder ensuite au remplissage des tranchées par électrodéposition comme avec une couche de germination standard. Le procédé développé par Alchimer se présente donc comme une alternative très prometteuse pouvant remédier aux difficultés liées à la miniaturisation des processeurs.

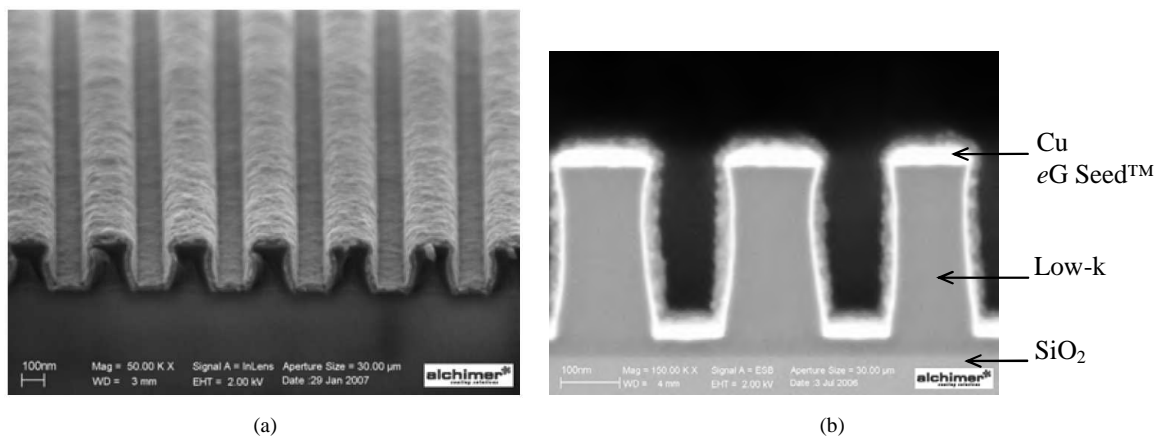


Figure 1.4 : Images MEB d'une couche de germination de cuivre *eG Seed™* de 10 nm d'épaisseur déposée sur des tranchées de 100 nm. (a) Vue inclinée, (b) vue en coupe (Raynal et al. (2006)).

L'autre partie des travaux d'Alchimer en microélectronique dont il est question dans cette étude concerne le dépôt de la couche d'arrêt de gravure SiN ou SiCN sur un substrat de cuivre ECD. Un nouveau procédé baptisé *cG™* permet d'améliorer l'adhérence à l'interface Cu / SiN ou Cu / SiCN par greffage chimique sur la couche de cuivre de molécules bi-fonctionnelles, ou de deux molécules distinctes associées (Bispo et al. (2006)). La couche *cG™ Dielectric Cap* permet de pallier les problèmes récurrents de l'interface entre le cuivre et le diélectrique.

2.3 Description de la problématique scientifique

L'objectif qui nous a été confié, lors de la définition du sujet de thèse, est de développer des méthodes de mesure de l'adhérence pour les couches minces issues des technologies *eG Seed™* et *cG™ Dielectric Cap*, en vue d'une comparaison avec les méthodes de dépôt traditionnelles par PVD. L'adhérence est une caractéristique fondamentale des circuits d'interconnexion. Ce paramètre doit être très rapidement quantifié lors de l'industrialisation de nouveaux matériaux ou procédés de dépôt.

La fiabilité des structures d'interconnexion dépend étroitement de l'adhérence aux différentes interfaces. De nombreuses études ont mis en évidence une relation directe entre l'adhésion interfaciale et l'électromigration du cuivre (Li et al. (2004), Lane et al. (2003)). L'électromigration est la principale cause de défaillance des circuits intégrés : lors du passage du courant dans une ligne de connexion, il peut y avoir apparition de cavités entraînant la rupture de la ligne. Ce phénomène est l'un des principaux sujets d'étude concernant la fiabilité des microprocesseurs actuels (Guillaumond (2005)). Physiquement, ce phénomène provient d'un transfert de quantité de mouvement entre les électrons et les atomes de cuivre. L'électromigration est accentuée par toutes les discontinuités et les défauts présents dans le matériau conducteur. Dans le cas des interconnexions en aluminium, l'électromigration avait principalement lieu aux joints de grains et dépendait donc fortement de la microstructure des couches minces. Dans le cas des interconnexions en cuivre, l'électromigration se concentre aux interfaces du fait de la faible adhésion du cuivre avec les diélectriques « low-k » utilisés dans les puces modernes. Une bonne adhérence entre le cuivre et les matériaux adjacents est donc primordiale pour garantir le bon fonctionnement des processeurs pendant toute leur durée de vie. Une trop faible adhérence peut aussi conduire à un délaminage des couches lors de l'étape de polissage mécano-chimique et donc à un rebut plus important durant le processus de fabrication (Balakumar et al. (2004)). Une autre cause fréquente de défaillance des interconnexions provient des contraintes thermiques et mécaniques générées lors du dépôt des nombreuses couches et des recuits successifs, ainsi que pendant l'assemblage et le fonctionnement du processeur (Cherault (2006)). La relaxation graduelle ou brutale des contraintes résiduelles peut provoquer la rupture d'une ligne de connexion ou un délaminage spontané.

Cette dernière observation montre que les propriétés mécaniques intrinsèques des couches minces et l'adhérence interfaciale constituent deux approches indissociables pour caractériser la fiabilité des processeurs. Nous verrons également dans le paragraphe 4 que la mesure de l'adhérence, d'une manière générale, requiert la connaissance des propriétés mécaniques des matériaux étudiés, ce qui élargit donc notre problématique.

3. AlchiMedics : dépôt de couches minces pour le biomédical

3.1 Le revêtement de stent actif

La spécificité d'AlchiMedics est le revêtement des prothèses endovasculaires, nommées stents, et utilisées pour le traitement des effets de l'athérosclérose. L'athérosclérose est une pathologie par laquelle les artères s'obstruent suite à la formation de plaques d'athérome, constituée notamment de cholestérol, sur la face interne des parois vasculaires. La méthode la plus ancienne permettant de remédier à une artère obstruée est le pontage, qui consiste à greffer une dérivation pour rétablir la circulation sanguine. Le pontage coronarien, très répandu depuis la fin des années soixante, est un acte chirurgical lourd qui nécessite le travail à « cœur ouvert ». Actuellement, l'athérosclérose se traite par des méthodes d'angioplastie beaucoup moins invasives, permettant de réparer le vaisseau bouché, lorsque c'est encore possible. L'angioplastie traditionnelle consiste à insérer un petit ballon monté sur un cathéter dans l'artère au niveau de la plaque d'athérome. En gonflant le ballon, la plaque d'athérome est comprimée permettant au vaisseau de retrouver un diamètre convenable. Cependant, cette technique est souvent insuffisante, car l'élasticité de l'artère provoque un rétrécissement immédiat de son diamètre après retrait du ballon. L'angioplastie traditionnelle est donc, dans la plupart des cas, complétée par la pose d'un stent qui se déploie dans l'artère lors du gonflement du ballon et reste plaqué sur les parois vasculaires (fig. 1.5).

Le stent se présente comme un petit grillage cylindrique, traditionnellement en acier inoxydable, obtenu par micro-usinage d'un tube de quelques centaines de micromètres à quelques millimètres de diamètre. Avant l'intervention, le stent est serti sur le ballon, lui-même monté sur le cathéter. Lors du déploiement, son diamètre augmente de près de dix fois, ce qui occasionne une déformation plastique irréversible lui permettant de rester en place dans l'artère.

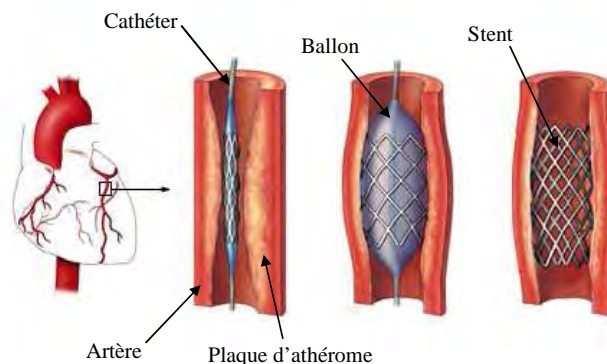


Figure 1.5 : Insertion et déploiement d'un stent dans une artère partiellement obstruée. (source Internet [03])

Dans 20 à 40 % des cas, il se produit, suite à la pose d'un stent, une ré-obturation de l'artère, appelée

resténose intra-stent, due à la prolifération d'un tissu cicatriciel. Les stents métalliques nus sont donc peu à peu remplacés par des stents actifs, ou *Drug Eluting Stent* (DES), contenant des agents antimitotiques ou anti-inflammatoires, permettant de bloquer *in situ* la prolifération cellulaire (Hoeven et al. (2005), Burt et Hunter (2006)). Les molécules actives peuvent difficilement être fixées directement sur l'acier et sont donc encapsulées dans une couche mince polymère, de quelques microns d'épaisseur, déposée à la surface du stent. La couche polymère se comporte alors comme une matrice de relargage délivrant progressivement le principe actif dans le tissu artériel et l'organisme. Les stents actifs ont connu un réel succès depuis leur création. Ils ont permis de réduire de manière significative les cas de resténose intra-stent mais ont aussi soulevé d'autres problèmes comme la thrombose tardive. En effet, le relargage sur le long terme du principe actif induit une mauvaise couverture du stent, par les cellules endothéliales, ce qui peut provoquer la formation d'un caillot de sang dont les conséquences peuvent être l'infarctus ou l'embolie (Lusher et al. (2007), Philippe et al. (2005)). La pose d'un stent actif suppose par conséquent la poursuite sur une longue période d'un traitement anti-coagulant.

Il est intéressant de remarquer que le développement des stents actifs fait intervenir des domaines de recherche très variés tels que la pharmacologie, la médecine, les biomatériaux et les polymères. Le revêtement doit en effet permettre une cinétique de relargage adéquate, tout en étant biologiquement inerte et stable, et être suffisamment adhérent et résistant à la déformation. En dehors des considérations propres au revêtement, il faut remarquer que le stent « nu » a toujours suscité l'intérêt des mécaniciens et des métallurgistes, du fait de sa géométrie complexe et des nombreuses contraintes qui pèsent sur leurs caractéristiques mécaniques. Tout d'abord, le stent doit être suffisamment flexible pour passer facilement dans les vaisseaux sanguins, mais aussi être capable de rester plaqué fermement contre les parois artérielles après déploiement. Les pulsations cardiaques génèrent aussi des contraintes cycliques permanentes, soumettant la prothèse à un phénomène de fatigue. Plusieurs auteurs se sont donc intéressés au comportement mécanique des stents en acier inoxydable en vue d'optimiser leur géométrie, en réalisant notamment des simulations numériques par éléments finis pour évaluer les contraintes générées lors du déploiement (Dumoulin et Cochelin (2000), Migliavacca et al. (2005)). Le stent ne doit pas non plus blesser l'artère lors de son implantation, sous peine de provoquer de graves complications de l'état de santé du patient. L'utilisation de la simulation numérique a donc été rapidement étendue à l'ensemble stent/ ballon/ paroi vasculaire afin de déterminer les contraintes subies par l'artère lors du déploiement du stent dans différents cas de figure (Chua et al. (2004), Lally et al. (2005)).

3.2 L'offre technologique d'AlchiMedics

L'idée centrale du projet d'AlchiMedics est de revêtir le stent actif de deux couches polymère distinctes : une sous-couche électro-greffée *eGTM* dite « primaire d'adhésion » et une couche supérieure biodégradable déposée par spray ou par trempage contenant les molécules actives. Le choix d'une matrice de délivrance biodégradable permet d'avoir un stent se comportant, à court terme, comme un stent actif classique anti-resténose, et à long terme comme un stent nu, permettant une bonne recolonisation cellulaire une fois la couche supérieure érodée. La sous-couche électro-greffée permet d'accroître

l'adhérence du revêtement supérieur et ainsi d'éviter les phénomènes de décohésion lors du déploiement du stent. Comme on peut le voir sur la figure 1.6, les couches polymères subissent d'importantes déformations pouvant conduire à la fissuration et au délaminage du revêtement, notamment au niveau des coudes du stent qui sont les parties les plus fortement déformées. Les précurseurs les plus couramment utilisés par AlchiMedics pour l'électro-greffage sont les monomères vinyliques butylméthacrylate (BuMA) et l'hydroxyéthylméthacrylate (HEMA).

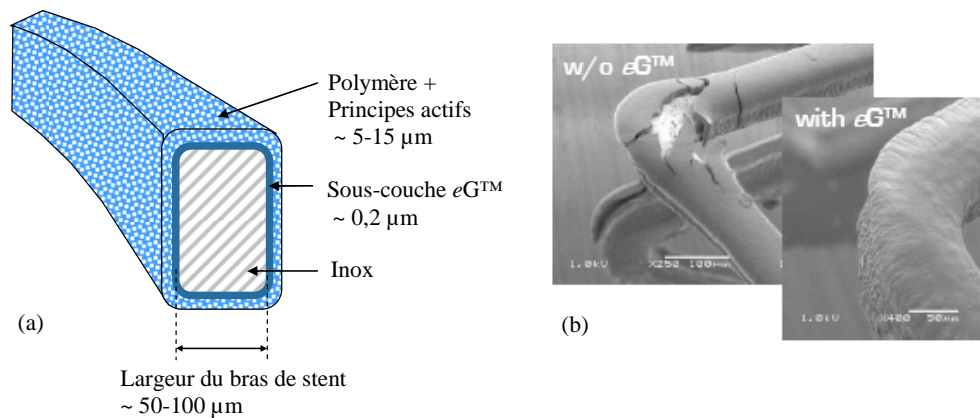


Figure 1.6 : (a) Schéma du revêtement de stent bicouche développé par AlchiMedics ; (b) images MEB montrant un coude de stent après déploiement et la décohésion du revêtement en l'absence de sous-couche eG™ (source AlchiMedics).

3.3 Description de la problématique scientifique

Il est indispensable que le revêtement polymère conserve toute son intégrité après les différentes phases de mise en place du stent et pendant toute sa durée d'utilisation. Le délaminage ou la fissuration du polymère peut en effet avoir de graves conséquences pour le patient, comme l'embolie ou la libération non contrôlée des médicaments. Outre les contraintes et les déformations subies lors de l'ouverture du stent, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, le revêtement est aussi soumis à un frottement sur le cathéter et les parois vasculaires, lors du transport du stent depuis l'artère fémorale jusqu'au lieu d'implantation. Ce frottement peut entraîner de graves dégâts par abrasion ou occasionner un décollement du film.

Comme dans le cas de la microélectronique, l'objectif qui nous a été fixé est donc de développer des méthodes d'essais pour évaluer la performance mécanique, notamment en terme d'adhérence, des couches minces développées par AlchiMedics, qui sont de deux natures : les couches polymères biodégradables et les sous-couches électro-greffées. L'avantage d'essais mécaniques réalisés en amont est de pouvoir tester, à moindre coût, un grand nombre de matériaux et de paramètres de dépôt, avant d'avoir recours à des méthodes plus proches de l'utilisation finale, comme le déploiement de stent « à sec » ou les essais en milieu physiologique. De plus, la mesure de l'adhérence pourrait mettre en évidence, de manière simple et directe, l'avantage procuré par l'électro-greffage dans la tenue des revêtements de stent.

4. La mesure de l'adhérence des couches minces

4.1 Adhésion et adhérence

Afin de bien comprendre la nature du problème, aussi bien en microélectronique qu'en biomédical, il est important de faire la distinction entre les deux termes « adhésion » et « adhérence » qui peuvent prêter à confusion. Ce que l'on appelle en français « adhérence » ou en anglais « mechanical adhesion » est une grandeur qui se mesure par des essais mécaniques appelés essais d'adhérence, visant à évaluer la difficulté à séparer deux corps (fig. 1.7). L'adhésion, ou « adhesion » pour les anglo-saxons, désigne l'ensemble des interactions présentes à l'interface qui créent l'adhérence mais n'expliquent pas à elles seules l'énergie de rupture d'un assemblage (Darque-Ceretti et Felder (2003)).

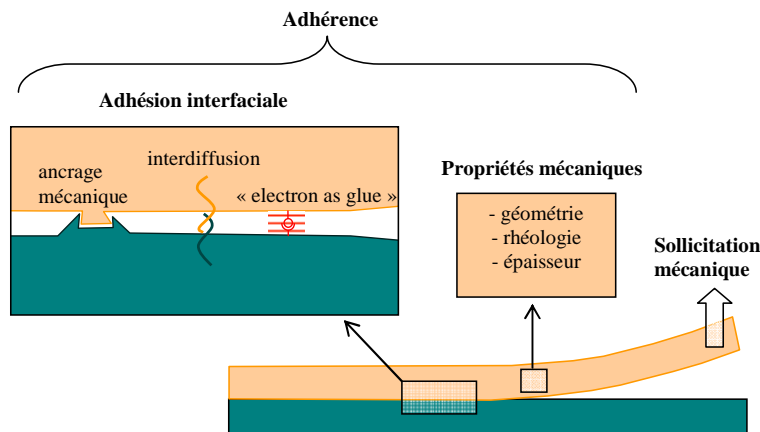


Figure 1.7 : Schéma des concepts d'adhésion et d'adhérence

4.1.1 Les interactions à l'origine de l'adhésion

On peut distinguer trois principaux types d'interactions interfaciales :

- L'ancrage mécanique, qui est l'approche la plus ancienne pour expliquer les phénomènes d'adhésion et qui résulte de l'interpénétration « macroscopique » entre les deux matériaux en contact. C'est le cas d'un adhésif qui pénètre dans les aspérités et les pores du substrat avant de se rigidifier. L'ancrage mécanique est donc favorisé par la rugosité et la topographie des surfaces en contact. En plus de l'effet d'ancrage, cette interpénétration augmente la surface de contact entre les deux corps et donc le nombre de liaisons chimiques possibles.

- L'interdiffusion, qui se manifeste dans le cas des matériaux polymères par l'interdigitation des chaînes moléculaires et pour les métaux par la formation d'un gradient de composition chimique, voire d'un alliage d'interface. Elle conduit à la formation d'une interphase d'épaisseur non nulle et dépend, pour les polymères en contact, de leur compatibilité et de leur structure.

- Les liaisons interatomiques ou intermoléculaires. Les liaisons interatomiques sont dues aux

interactions électromagnétiques entre électrons qui forment les liaisons covalente, ionique et métallique. Les liaisons intermoléculaires peuvent être de type Van der Waals ou de type liaison hydrogène. Ces liaisons sont souvent regroupées sous le terme anglo-saxon « electron as glue ». Du point de vue macroscopique, les interactions à faible portée entre deux matériaux (liaisons interatomiques et hydrogène) sont souvent étudiées sous l'approche acide-base. L'intensité de ces liaisons est caractérisée par l'énergie d'adhésion de Dupré w , qui est l'énergie libre perdue par l'unité d'aire d'interface lors de sa formation. Pour une interface métal/métal, w est de l'ordre du J/m^2 , alors que pour une interface polymère/polymère w est de l'ordre de quelques dizaines de mJ/m^2 .

4.1.2 La mesure de l'adhérence

Lors d'un essai d'adhérence, la force mesurée provient de la rupture des liaisons interfaciales par propagation d'une fissure qui produit le plus souvent une déformation irréversible importante des matériaux (fig. 1.7). L'énergie de rupture est donc très supérieure à l'énergie d'adhésion des deux matériaux et dépend à la fois de l'énergie de Dupré et de la rhéologie des matériaux en contact. Les essais qui permettent de calculer une énergie d'adhérence indépendante de la géométrie de l'essai sont les essais dits essais de mécanique linéaire de la rupture, où la plus grande partie des matériaux est dans un état de déformation élastique. La déformation irréversible, plastique ou/et viscoélastique, si elle a lieu, est confinée dans une zone de très faibles dimensions en tête de fissure (fig. 1.8). Dans ce cas, il est possible de calculer l'énergie nécessaire pour rompre l'interface, sous forme de taux critique de restitution d'énergie G_c , à partir des équations de l'élasticité. De nombreux essais d'adhérence permettent une approche en mécanique de la rupture. Ils consistent à mesurer la force nécessaire pour propager une fissure interfaciale dans une configuration géométrique simple. L'analyse de la réponse mécanique du système nécessite la connaissance des propriétés élastiques des deux objets (module de Young et coefficient de Poisson) et de leurs dimensions.

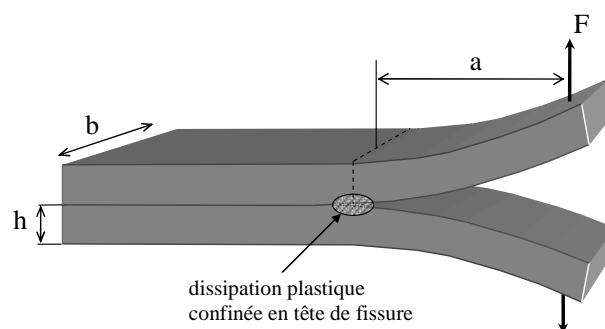


Figure 1.8 : Principe de l'essai de clivage

La figure 1.8 présente le principe de l'essai de clivage, qui est un exemple simple d'essai d'adhérence en mécanique de la rupture. Les deux objets parallélépipédiques, de largeur b et d'épaisseur h , sont séparés par une force F créant une fissure de longueur a . L'analyse mécanique de cet essai montre que le taux critique de restitution d'énergie du système, représentant l'énergie mécanique libérée par

l'avancement de la fissure, vaut :

$$G_c = \frac{12F_c^2 a^2}{Eb^2 h^3} \quad \text{eq. 1.1}$$

F_c étant la force critique permettant d'amorcer la propagation de la fissure de longueur a et E le module de Young du matériau (supposé identique pour les deux objets). Ce calcul est valable uniquement dans le cas d'une fissure longue comparée à l'épaisseur des deux adhérents ($a \gg h$) (Darque-Ceretti et Felder (2003)).

Dans le cas où l'essai provoque une déformation plastique macroscopique des matériaux (par exemple pour l'essai de clivage, si l'épaisseur h des adhérents est inférieure à une certaine valeur), c'est-à-dire une déformation irréversible synonyme d'énergie « perdue », la détermination de G_c par les équations de la mécanique de la rupture n'est plus possible. Il faut en effet, dans ce cas, tenir compte de cette dissipation d'énergie non confinée. Dans certaines configurations d'essais, il est possible de calculer ou d'estimer la contribution de la dissipation non confinée et donc d'extraire l'énergie d'adhérence propre. L'étude nécessite alors la connaissance de la rhéologie complète des matériaux (contrainte d'écoulement plastique, viscosité, etc.). Dans d'autres cas, il n'est pas possible de dissocier l'énergie d'adhérence interfaciale de celle associée à la déformation plastique des matériaux, l'énergie mesurée est alors représentative d'un essai particulier et les résultats ne sont pas transposables, quantitativement, à d'autres essais.

4.2 L'application aux couches minces.

La mesure de l'adhérence est encore plus complexe lorsqu'il s'agit de couches minces (Volinsky et al. (2002), Darque-Ceretti et Felder (2003)). Tout d'abord, il faut noter la difficulté de connaître les propriétés mécaniques d'un dépôt sur substrat, hormis par les techniques de micro-dureté ou de nanoindentation, qui seront présentées dans le chapitre II. Ensuite, les revêtements de faible épaisseur présentent souvent des contraintes résiduelles très importantes ainsi qu'une microstructure particulière pouvant engendrer leur inhomogénéité et anisotropie. A ces obstacles s'ajoute l'impossibilité d'adapter les essais d'adhérence traditionnels à l'échelle microscopique. Les essais de mécanique de la rupture tels que le clivage ou le pelage ne sont plus réalisables directement sur les couches minces et nécessitent donc une mise en œuvre particulière ou le recours à des méthodes alternatives.

L'utilisation du pelage, par exemple, pour mesurer l'adhérence d'un film mince requiert l'emploi d'une bande adhésive comme renfort, pour décoller le revêtement sans le rompre. L'essai de pelage est couramment utilisé, car très simple de mise en œuvre et très discriminant. Il possède aussi l'avantage de pouvoir être analysé comme un essai de mécanique de la rupture. Le principe est le suivant : une bande d'épaisseur h et de largeur b , très grande devant h , déposée sur un substrat supposé indéformable, est pelée avec une force F_c suivant un angle θ (fig. 1.9). En prenant le cas du pelage à $\theta = 90^\circ$, et en supposant que l'énergie élastique d'extension de la bande est négligeable (ce qui n'est pas le cas du pelage sous petits angles), l'expression du taux critique de restitution d'énergie est le suivant :

$$G_c = \frac{F_c}{b} \quad \text{eq. 1.2}$$

Cette expression est valable en l'absence de contraintes résiduelles dans la bande et en dissipation plastique confinée. La force de pelage dépend donc, dans ce cas, uniquement de l'adhérence interfaciale et de la largeur de la bande. Dans le cas de l'utilisation du pelage pour mesurer l'adhérence des couches minces, l'utilisation d'une bande adhésive comme renfort crée dans la plupart du temps des phénomènes de dissipation plastique ou/et viscoélastique dans la bande adhésive et dans la couche mince rendant l'interprétation quantitative plus délicate. La force de pelage dépend alors de la rhéologie des matériaux employés et de l'épaisseur de la bande adhésive et de la couche mince. Ce problème a été rencontré par AlchiMedics dans le cadre d'essais de pelage sur couches minces électro-greffées : il a été constaté que la force de pelage augmente lorsque l'épaisseur de la couche mince diminue (la bande adhésive restant identique). Ce phénomène pourrait provenir d'une dissipation plastique plus élevée dans les films de faible épaisseur (et donc une perte d'énergie plus importante), alors que les films plus épais se retrouveraient dans une configuration de dissipation confinée. L'autre difficulté rencontrée par AlchiMedics est l'impossibilité de peler les revêtements les plus adhérents faute de disposer d'un adhésif suffisamment puissant. Dans certains cas, la décohésion se fait à l'interface adhésif/couche mince.

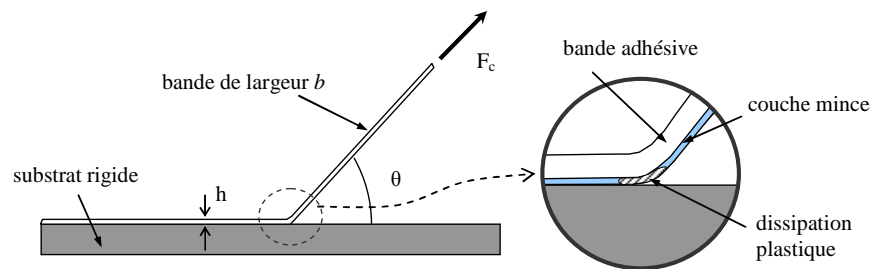


Figure 1.9 : Principe de l'essai de pelage et application aux couches minces

La mesure de l'adhérence des couches minces en microélectronique est un cas encore plus spécifique. D'une part, les épaisseurs des revêtements à étudier sont extrêmement faibles, parfois de l'ordre de la dizaine de nanomètre, ce qui complique considérablement le problème. D'autre part, une couche mince en microélectronique n'est jamais déposée seule sur un substrat, mais se trouve entourée de plusieurs autres couches (barrière, diélectrique, etc.) ; les mesures d'adhérence portent donc, en général, sur un empilement de plusieurs matériaux, aux propriétés très différentes, ce qui représente autant d'interfaces susceptibles de rompre. L'essai le plus utilisé actuellement en microélectronique est l'essai de flexion quatre points (4PB) (Gan et al. (2005), Dauskardt et al. (1998), Scherban et al. (2001)). Cet essai est un autre exemple d'adaptation d'un essai de mécanique de la rupture traditionnel au cas des couches minces. Il implique la réalisation d'un assemblage collé complexe, les couches minces étudiées étant prises en sandwich entre deux substrats épais et très raides (typiquement du silicium). Une entaille très précise doit être réalisée dans l'un des substrats pour amorcer la fissuration à l'interface désirée. L'échantillon est ensuite soumis à une flexion par l'intermédiaire de quatre points d'appui (fig. 1.10).

L'utilisation de quatre points d'appui, en comparaison avec la flexion trois points, offre l'avantage de maintenir un moment de flexion constant dans la zone située entre les deux points d'appui intérieurs. Les courbes de force en fonction du déplacement montrent une partie linéaire correspondant à la flexion élastique des substrats, puis un décrochement brutal suivi d'un plateau qui marque le démarrage et la propagation de la fissure interfaciale. Lorsque les deux substrats sont de même nature et de même épaisseur ($h_1 = h_2 = h$), l'analyse mécanique montre que le taux critique de restitution d'énergie vaut:

$$G_c = \frac{21(1-\nu^2)P_c^2 l^2}{16Eb^2 h^3} \quad \text{eq. 1.3}$$

E et ν sont respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson des deux substrats épais, h leur épaisseur et d leur largeur. l est la distance entre les points d'appui externes et internes et P_c est la force critique permettant d'initier la propagation de la fissure interfaciale.

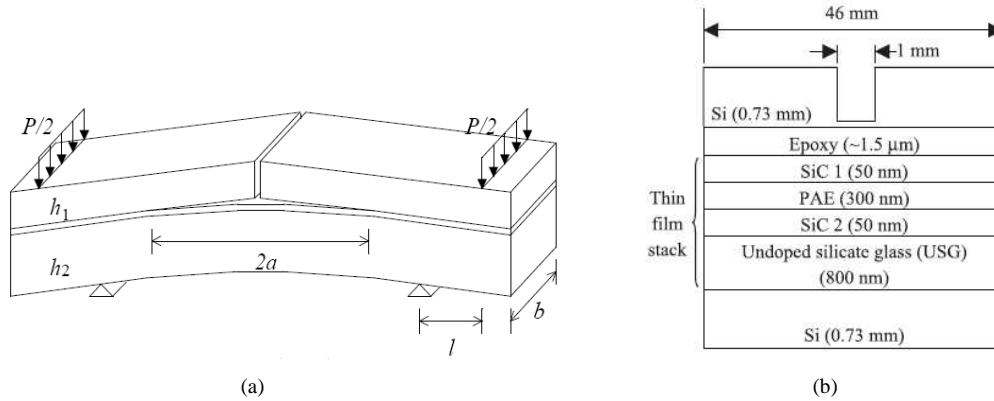


Figure 1.10 : (a) Principe de l'essai de flexion quatre points (Scherban et al. (2001)) ; (b) exemple d'empilement utilisé pour caractériser l'adhérence entre une couche de SiC et une couche de diélectrique low-k de PAE (porous polyarylene ether) (Gan et al. (2005)).

Cet essai présente plusieurs difficultés évidentes de mise en oeuvre et d'interprétation. Premièrement, la réalisation du sandwich requiert l'emploi d'une colle spécifique qui ne doit pas diffuser dans les matériaux ou les interfaces, mais qui doit être suffisamment adhérente et résistante pour provoquer le délaminage des couches minces. Dans le cas présenté dans la figure 1.10, il s'agit d'une colle époxy, permettant de lier le wafer supérieur (Si - 0,73 mm) à l'empilement inférieur (SiC/ PAE/ SiC/ USG/ Si). Une autre technique consiste à déposer une couche de cuivre de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur sur le wafer supérieur et sur l'empilement inférieur. Ces couches de cuivre sont ensuite mises en contact sous pression à 400°C pendant quatre heures pour lier les deux faces par diffusion (Dauskardt et al. (1998)). L'entaille servant d'amorce est aussi très difficile à réaliser dans ces matériaux durs et ne doit pas endommager les couches minces situées au centre de l'empilement. En ce qui concerne l'interprétation de l'essai, elle nécessite une observation microscopique des surfaces de rupture afin de déterminer l'interface qui a rompu. Le chemin de fissuration peut être très complexe du fait des nombreuses interfaces présentes, la fissure pouvant se propager alternativement au sein de plusieurs interfaces distinctes. Une analyse de la composition chimique des surfaces de rupture, par XPS (X-ray

Photoelectron Spectroscopy) est souvent indispensable. Comme pour le cas du pelage, les couches minces, et en particulier les couches au comportement très plastique, peuvent être soumises à une déformation plastique sur toute leur épaisseur pendant le délaminage, ce qui fait qu'une variation de leur épaisseur peut changer significativement la valeur de l'énergie d'adhérence.

L'essai de flexion quatre points possède également l'inconvénient d'être un essai macroscopique ne pouvant pas être employé pour une mesure locale de l'adhérence, dans des structures réelles d'interconnexions par exemple. Certains travaux récents ont néanmoins permis d'appliquer l'essai à des structures gravées (Litteken et Dauskardt (2003), Litteken et al. (03-a)). Dans ces travaux, le substrat comporte des tranchées de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres de largeur, sur lesquelles sont déposées les couches minces étudiées. Il est alors possible de réaliser l'essai dans deux directions, parallèle et orthogonale aux tranchées, et d'étudier l'influence de l'orientation sur la propagation de la fissure et sur l'énergie mesurée.

4.3 Les essais d'adhérence dérivés de l'indentation

D'autres méthodes, couramment utilisées pour mesurer l'adhérence des couches minces, dérivent de l'essai d'indentation. L'indentation, ou essai de dureté, est une technique consistant à faire pénétrer une pointe très dure, de géométrie connue, dans le matériau pour en mesurer ses propriétés mécaniques. Le principe de cet essai, et de sa version la plus évoluée, la nanoindentation, est décrit en détail dans le chapitre II.

4.3.1 Indentation normale

Les appareillages de macro et micro-dureté ont rapidement été utilisés pour mesurer l'adhérence de revêtements minces. La méthode la plus simple, initialement développée par Chiang et al. en 1981 et Marshall et Evans en 1984, consiste à provoquer le délaminage du revêtement à l'aide d'un cône Rockwell. L'indentation est appliquée perpendiculairement à la surface de l'échantillon comme pour un essai de dureté classique. A partir d'une force critique F_c , il apparaît, sur les revêtements durs, une fissure interfaciale formant une cloque ou « blister » (fig. 1.11). Le taux de restitution d'énergie est alors calculé à partir du diamètre de la cloque et de la force critique, en connaissant les propriétés mécaniques et les contraintes résiduelles du dépôt. Cet essai a ensuite été étendu aux échelles micrométriques et sub-micrométriques grâce aux appareillages de microdureté et de nanoindentation.

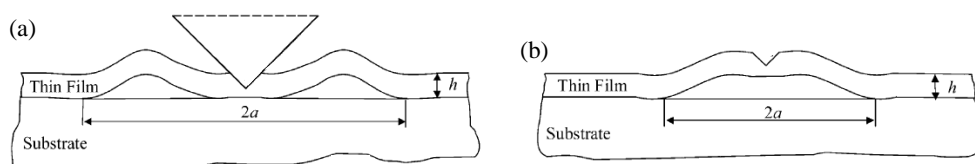


Figure 1.11 : (a) Double cloquage si l'indentation est suffisamment profonde. (b) Simple cloquage après retrait de l'indenteur si l'indentation est peu profonde (Volinsky et al. (2002)).

Les couches ultra-minces de la microélectronique se prêtent cependant assez mal à la mesure d'adhérence par indentation directe, car leur faible épaisseur ne permet pas d'obtenir un délaminage conséquent. Dans le cas des couches ductiles de cuivre, une grande partie de l'énergie est dissipée par déformation plastique et par formation d'un bourrelet autour de l'indenteur. Pour les revêtements fragiles tels que les couches diélectriques ou les couches barrières, les mesures sont compliquées par des phénomènes de fragmentation multiple. Une nouvelle méthode développée par Kriese et al. en 1999, baptisée « superlayer indentation method » permet de résoudre la plupart de ces problèmes. Suivant cette technique, l'indentation ne s'effectue pas directement sur la couche étudiée, mais par l'intermédiaire d'une couche supérieure dure et épaisse, dont les contraintes résiduelles compressives élevées favorisent le délaminage par flambage. Cette procédure a depuis été couramment utilisée dans le domaine de la microélectronique, notamment par Vella et al. (2001) et Volinsky et al. (1999) (2002) (2003) (2003-a). L'analyse mécanique pour calculer G_c est une extension des travaux effectués par Marshall et Evans en 1984.

La figure 1.12 présente un exemple d'essai de nanoindentation normale pour mesurer l'adhérence entre une couche de cuivre et une couche de passivation SiN. Les figures 1.12b et 1.12c montrent respectivement un essai sans couche supérieure et avec une couche supérieure TiW de 1 μm , en vue de dessus. On constate nettement l'avantage procuré par la couche supérieure qui permet d'étendre considérablement le délaminage. Les images en coupe FIB (Focused Ion Beam) (fig. 1.12a et 1.12d) permettent de localiser la rupture légèrement sous l'interface Cu/ SiN.

L'essai de nanoindentation normale avec couche supérieure permet donc de mesurer l'adhérence de revêtements très minces en provoquant un délaminage circulaire conséquent. Une coupe FIB du blister est néanmoins indispensable pour localiser la rupture et interpréter correctement les résultats. Le dépôt d'une couche supérieure rend aussi la préparation des échantillons assez délicate.

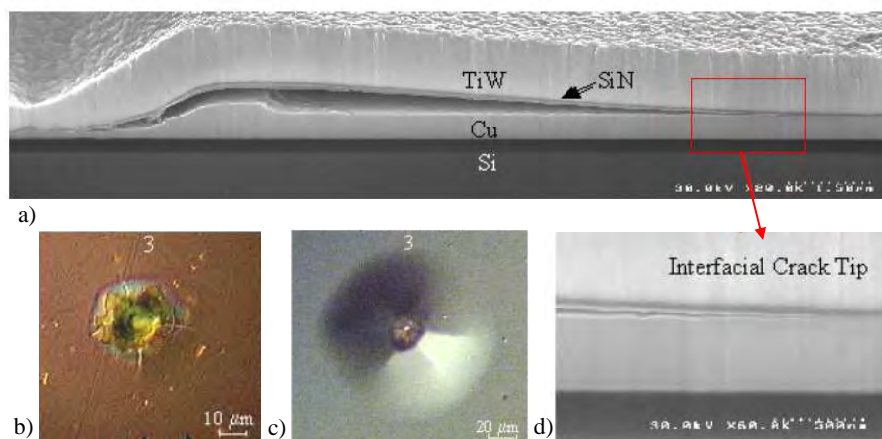


Figure 1.12 : Essai de nanoindentation normale pour mesurer l'adhérence à l'interface Cu/ SiN. (a),(c) et (d) avec une couche supérieure TiW de 1 μm , (b) sans couche supérieure (Vella et al. (2001)).

4.3.2 Indentation sur coupe

L'indentation sur coupe ou interfaciale a été utilisée par plusieurs auteurs pour mesurer l'adhérence de revêtements épais (Choulier (1989), Lesage et al. (1993), Chicot et al. (1996), Liu (2005)). La méthode développée par Lesage et al. consiste à indenter avec une pyramide Vickers une coupe de l'échantillon, les diagonales de la pyramide étant alignées avec l'interface (fig. 1.13a). Cette technique leur a permis de mesurer l'adhérence d'un revêtement $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ de 200 à 600 μm d'épaisseur sur différents aciers. La force appliquée directement à l'interface, comme lors de l'enfoncement d'un coin, provoque une rupture interfaciale circulaire facilement contrôlable. D'autres travaux plus récents, concernant la mesure de l'adhérence d'un revêtement Al_2O_3 sur un substrat en aluminium (Zhang et al. (2004)), se basent sur un essai de micro-indentation sur section transversale avec mesure de la force tangentielle. L'indentation à pointe conique est effectuée dans le substrat en aluminium à environ 200 μm de l'interface $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (fig. 1.13b). La force tangentielle mesurée varie brutalement lors de l'apparition de la fissure interfaciale, ce qui permet de repérer la force critique de délaminage.

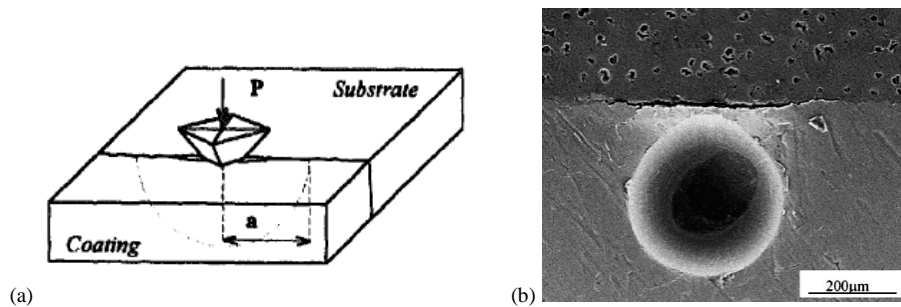


Figure 1.13 : (a) Principe de l'essai d'indentation interfaciale à pointe Vickers (Chicot et al. (1996)).
(b) Essai d'indentation conique à proximité de l'interface $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (observation au MEB) (Zhang et al. (2004))

Une nouvelle méthode de nanoindentation sur coupe appelée « Cross Sectional Nanoindentation – CSN », destinée exclusivement aux revêtements de la microélectronique, a été développée par Sanchez et al. en 1999. Le principe est proche de l'essai de Zhang et al. (2004) à la différence près qu'il s'effectue à une échelle beaucoup plus réduite (la distance entre l'indenteur et l'interface étant de quelques microns) et qu'il nécessite un substrat fragile comme le silicium. L'essai de CSN a fait l'objet d'une grande partie de ce travail de thèse et sera détaillé dans le chapitre III.

Une autre technique proche de l'indentation interfaciale, baptisée « film projection », a été proposée par Kamiya et al. en 2002 pour mesurer les propriétés élastiques ainsi que l'adhérence des revêtements minces. La méthode consiste à graver le substrat sur une certaine distance pour mettre à nu l'extrémité du revêtement, puis à agir directement sur cette portion de film « projetée ». La figure 1.14 permet de visualiser l'essai : à l'aide d'une pointe en diamant, la force est exercée perpendiculairement à la portion du revêtement qui dépasse du substrat. Il est alors possible de mesurer la réponse élastique du revêtement et de remonter au module de Young par le biais de simulations numériques, ou bien de provoquer le délaminage du film pour mesurer son adhérence en augmentant la force d'appui. Les auteurs proposent

également d'utiliser cette méthode pour évaluer les contraintes résiduelles du film ainsi que sa résistance à la rupture. Ces travaux concernaient initialement des films diamant déposés sur un substrat en carbure de tungstène cémenté de type WC-Co (matériau très dur destiné aux outils de coupe). La méthode de « film projection » a été appliquée récemment aux matériaux de la microélectronique pour étudier l'adhérence d'une couche de cuivre vis-à-vis d'une couche barrière TiN et vis-à-vis d'une couche d'arrêt de gravure SiCN (Kamiya et al. (2006)). Afin d'éviter une déformation plastique trop importante de la couche de cuivre, la portion projetée du film a dû être découpée par FIB en « briques » de quelques microns de côté, ce qui a pour conséquence de diminuer la surface à délaminer (fig. 1.14d). L'application de cet essai aux couches de cuivre complique encore plus la préparation de l'échantillon, qui est déjà très délicate dans le cas des revêtements durs.

Enfin, pour terminer sur les essais dérivés de l'indentation, il est important de citer l'essai de rayure qui est très couramment utilisé pour l'évaluation de l'adhérence des couches minces. Cet essai a été décliné à toutes les échelles, depuis la macro-rayure pour les revêtements épais jusqu'à la micro ou nano-rayure pour les couches minces. Dans le cadre de cette thèse, un essai de micro-rayure a été utilisé pour mesurer l'adhérence des couches SiN et SiCN développées par Alchimer et des revêtements polymères développés par AlchiMedics. Cet essai sera donc décrit en détail dans le chapitre IV.

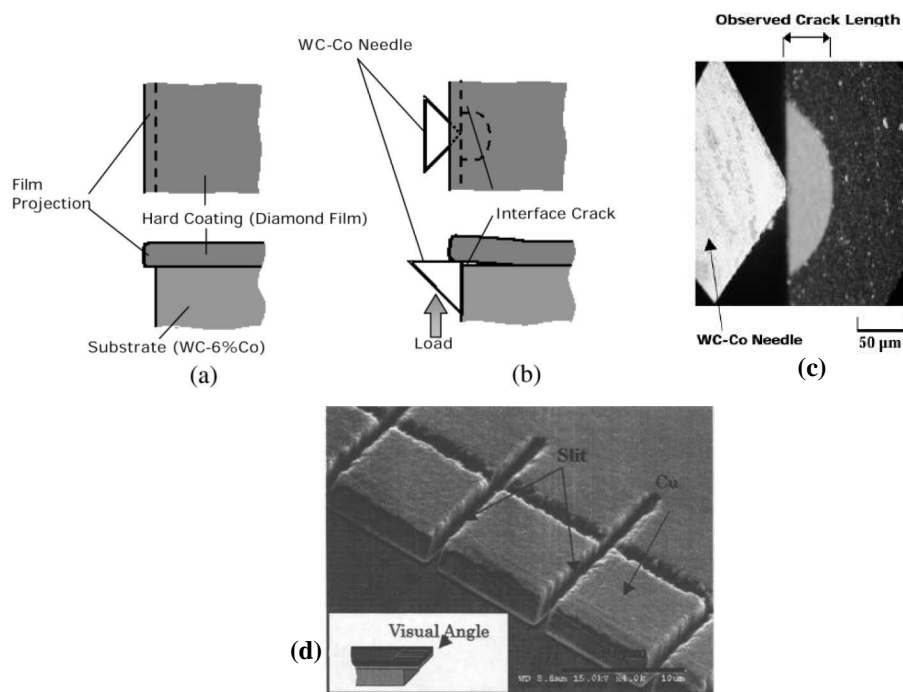


Figure 1.14 : (a, b) Principe de l'essai de « film projection » (Kamiya et al. (2002)); (c) vue de dessus du délaminage d'un revêtement diamant (Kamiya et al. (2002-a)) ; (d) découpage du film de cuivre en briques pour limiter la déformation plastique (Kamiya et al. (2006)).

5. Conclusions et objectifs

Ce chapitre d'introduction permet de préciser la nature de l'étude qui nous a été confiée. La mesure de la performance mécanique des couches minces élaborées par Alchimer et AlchiMedics est cruciale pour le développement et l'industrialisation de leurs nombreux produits, notamment pour les projets *eG Seed™* et *cG™ Dielectric Cap* en microélectronique et pour le procédé d'électro-greffage utilisé pour le revêtement de stent actif en biomédical. Il s'agit d'un problème complexe, avec une difficulté supplémentaire liée au fait que les deux sociétés sont positionnées sur des thématiques variées, qui mettent en jeu des matériaux au comportement très différent : couches métalliques de cuivre pour le procédé *eG Seed™*, couches céramiques SiN et SiCN pour le procédé *cG™ Dielectric Cap* et couches polymères pour le biomédical.

Les rappels sur les notions d'adhésion et d'adhérence montrent que les propriétés mécaniques intrinsèques des couches minces et l'adhérence interfaciale constituent deux approches indissociables, dans la mesure où l'analyse mécanique des essais d'adhérence nécessite la connaissance de la rhéologie des matériaux mis en jeu. La prochaine partie du manuscrit (chapitre II) concernera donc l'essai de nanoindentation normale, qui est l'un des seuls moyens de mesure des propriétés mécaniques des couches minces, et que nous appliquerons à des couches de cuivre ECD déposées sur une couche de germination *eG Seed™*. Ces échantillons, de par la propreté des surfaces utilisées en microélectronique, sont en effet de très bons candidats pour une étude approfondie de cet essai.

Les recherches bibliographiques sur les essais d'adhérence pour les couches minces montrent qu'il existe de très nombreux travaux sur la mesure de l'adhérence en microélectronique, ce qui est justifié par l'intérêt croissant que suscite ce domaine d'activité. Les essais dérivés de la nanoindentation semblent prendre une place de plus en plus importante, en offrant notamment l'avantage d'être très localisés et adaptés à l'échelle des couches minces. C'est le cas de l'essai de CSN, qui reste assez peu étudié aujourd'hui, et que nous appliquerons, dans le chapitre III, à des couches de cuivre ECD fabriquées par Alchimer. Cet essai n'étant pas applicable aux échantillons utilisés pour le projet *cG™ Dielectric Cap*, nous emploierons, dans le chapitre IV, un autre essai dérivé de la nanoindentation, la microrayure, pour mesurer l'adhérence des couches SiN et SiCN.

Concernant le secteur biomédical, aucune étude n'a été publiée jusqu'à présent, à notre connaissance, sur le comportement mécanique et l'adhérence des revêtements polymères pour les stents actifs. Les quelques travaux de nature mécanique qui sont reportés dans la littérature portent sur la partie métallique des stents. Pour répondre à la problématique énoncée par AlchiMedics, nous avons également choisi l'essai de microrayure qui, par sa simplicité de mise en œuvre, s'applique à tout type de revêtement mince, même s'il est parfois difficile à interpréter. Les résultats seront présentés dans le chapitre IV.

Références bibliographiques

Balakumar (2004)

S. Balakumar, X.T. Chen, Y.W. Chen, T. Selvaraj, B.F. Lin, R. Kumar, T. Hara, M. Fujimoto, Y. Shimura, « Peeling and delamination in Cu/SiLK™ process during Cu-CMP », *Thin Solid Films* 462/463 (2004) 161-167.

Bispo (2006)

I. Bispo, B. Couturier, P.H. Haumesser, P. Mangiagalli, H. Monchoix, G. Passemard, C. Peyne, S. Roy, N. Thieriet, P. Rabinzohn, C. Bureau, « Novel dielectric capping layer for advanced copper interconnects using chemical grafting (cG™) », *Microelectron. Eng.* 83 (11-12) (2006) 2088-2093

Bureau (1999)

C. Bureau, J. Delhalle, « Synthesis and structure of polymer/metal interfaces: a convergence of views between theory and experiment » *J. Surf. Anal.*, 6(2) (1999) 159-170

Burt (2006)

H. M. Burt, W. L. Hunter, « Drug-eluting stents: A multidisciplinary success story » *Adv. Drug Deliver. Rev.* 58 (2006) 350-357

Charlier (2003)

J. Charlier, « La liaison organique-métal, pourquoi, comment ? », Habilitation à diriger les recherches, DRECAM CEA Saclay, 2003.

Cherault (2006)

N. Cherault, « Caractérisation et modélisation thermomécanique des couches d'interconnexions dans les circuits sub-microélectroniques », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.

Chiang (1981)

S.S. Chiang, D.B Marshall, A.G Evans, « A simple method for adhesion measurements », *Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems*, Plenum, New York (1981) 603-617.

Chicot (1996)

D. Chicot, P. Démarécaux, J. Lesage, « Apparent interface toughness of substrate and coating couples from indentation tests », *Thin Solid Films* 283 (1996) 151-157

Choulier (1989)

D. Choulier, « Contribution à l'étude de l'adhérence de revêtements projetés à la torche à plasma. Modélisation et utilisation d'un test d'indentation à l'interface », Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, 1989.

Chua (2004)

S.N.D. Chua, B.J. MacDonald, M.S.J. Hashmi, « Finite element simulation of slotted tube (stent) with the presence of plaque and artery by balloon expansion », *J. Mater. Process. Tech.* 155/156 (2004) 1772-1779

Darque-Ceretti (2003)

E. Darque-Ceretti, E. Felder, « Adhésion et adhérence », Sciences et techniques de l'ingénieur, CNRS Editions, Paris, 2003.

Dauskardt (1998)

R.H. Dauskardt, M. Lane, Q. Ma, N. Krishna, « Adhesion and debonding of multi-layer thin film structures », *Eng. Fract. Mech.* 61 (1998) 141-162

Dumoulin (2000)

C. Dumoulin, B. Cochelin, « Mechanical behaviour modelling of balloon-expandable stents », *J. Biomech.* 33 (2000) 1461-1470.

Gan (2005)

Z. Gan, S.G. Mhaisalkar, Z. Chen, S. Zhang, Z. Chen, K. Prasad, « Study of interfacial adhesion energy of multilayered ULSI thin film structures using four-point bending test » *Surf. Coat. Tech.* 198 (2005) 85-89.

Gonzalez (2005)

J. Gonzalez, F. Raynal, H. Monchoix, A. Ben Hamida, J. Daviot, P. Rabinzohn, C. Bureau, « Electro-grafting, a unique wet technology for seed and direct plating in copper metallization », Proceedings of the *208th Meeting of the Electrochemical Society (ECS)*, Los Angeles, California (2005).

Guillaumond (2005)

J.F. Guillaumond, « Étude de la résistivité et de l'électromigration dans les interconnexions destinées aux technologies des nœuds 90 nm - 32 nm », Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble 1, 2005.

Haumesser (2003)

P.H. Haumesser, F. Giblat, S. Ameer, M. Cordeau, S. Maîtrejean, T. Mourier, C. Bureau, G. Passemard, « Electro-grafting (eGTM): a new route to copper seeding or direct plating », Proceedings of the *Advanced Metallization Conference (AMC)*, Material Research Society (2003).

Hoeven (2005)

B.L. van der Hoeven, N.M.M. Pires, H.M. Warda, P.V. Oemrawsingh, B. J.M. van Vlijmen, P.H.A. Quax, M.J. Schali, E.E. van der Wall, J.W. Jukema, « Drug-eluting stents: results, promises and problems » Review - *Int. J. Cardiol.* 99 (2005) 9-17.

Kamiya (2002)

S. Kamiya, H. Kimura, K.Y. Amanobe, M. Saka, H. Abé, « A new systematic method of characterization for the strength of thin films on substrates-evaluation of mechanical properties by means of 'film projection' », *Thin Solid Films* 414 (2002) 91-98

Kamiya (2002-a)

S. Kamiya, H. Takahashi, P. D'Antonio, R. Polini, E. Traversa, « Quantitative comparison of adhesive toughness for various diamond films on co-cemented tungsten carbide », *Diam. Relat. Mater.* 11 (2002) 716-720.

Kamiya (2006)

S. Kamiya, S. Suzuki, K. Yamanobe, M. Saka, « Quantitative evaluation of bonding energy for the interfaces in Cu metallization systems », *J. Appl. Phys.* 99 (034503) (2006).

Kriese (1999)

M.D. Kriese, W.W. Gerberich, N.R. Moody, « Quantitative adhesion measures of multilayer films. Part I. Indentation mechanics », *J. Mater. Res.* 14(7) (1999) 3007-3018

Lally (2005)

C. Lally, F. Dolan, P.J. Prendergast, « Cardiovascular stent design and vessel stresses: a finite element analysis », *J. Biomech.* 38 (2005) 1574-1581

Lane (2003)

M.W. Lane, E.G. Liniger, J.R. Lloyd, « Relationship between interfacial adhesion and electromigration in Cu metallization », *J. Appl. Phys.* 93(3) (2003) 1417-1421

Lesage (1993)

J. Lesage, P.H. Demarecaux, O. Barrier, G. Mesmacque, « Détermination de l'adhérence de revêtements par le test d'indentation interfaciale », *Rev. Métall. Sci. Génie des Mater.* CIT (12) (1993) 1655-1663.

Li (2004)

B. Li, T.D. Sullivan, T.C. Lee, D. Badami, « Reliability challenges for copper interconnects », *Microelectron. Reliab.* 44 (2004) 365-380

Litteken (2003)

C.S. Litteken, R.H. Dauskardt, « Adhesion of polymer thin-films and patterned lines », *Int. J. Fract.* 119/120 (2003) 475-485.

Litteken (2003-a)

C. Litteken, R. Dauskardt, T. Scherban, G. Xu, J. Leu, D. Gracias, B. Sun, « Interfacial adhesion of thin-film patterned interconnect structures », *Proceedings of the IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC)*, San Francisco, CA (2003) 168-170

Liu (2005)

G. Liu, « Modélisation de l'essai d'indentation interfaciale en vue de caractériser l'adhérence de revêtements projetés thermiquement », Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2005.

Lusher (2007)

T.F. Lusher, J. Steffel, F.R. Eberli, M. Joner, G. Nakazawa, F.C. Tanner, R. Virmani, « Drug-eluting stent and coronary thrombosis: biological mechanisms and clinical implications », *Circulation*, 115(8) (2007) 1051-1058

Marshall (1984)

D.B. Marshall, A.G. Evans, « Measurement of adherence of residually stressed thin films by indentation. Part I. Mechanics of interface delamination », *J. Appl. Phys.* 56(10) (1984) 2632-2638.

Migliavacca (2005)

F. Migliavacca, L. Petrini, V. Montanari, II Quagliana, F. Auricchio, G. Dubini, « A predictive study of the mechanical behaviour of coronary stents by computer modelling », *Med. Eng. Phys.* 27(1) (2005) 13-18

Palacin (2004)

S. Palacin, C. Bureau, J. Charlier, G. Deniau, B. Mouanda, P. Viel, « Molecule-to-metal bonds: electrografting polymers on conducting surfaces », *ChemPhysChem* 5(10) (2004) 1468-1481.

Philippe (2005)

F. Philippe, A. Dibie, F. Larrazet, T. Meziane, T. Folliguet, F. Laborde, « Les stents à élution de médicaments : preuves, incertitudes et pratiques - Drug eluting stents : from evidence based medicine to clinical practice », *Ann. cardiol. angirol.* 54(4) (2005) 201-211

Raynal (2006)

F. Raynal, E. Guidotti, J. Gonzalez, S. Roy, S. Getin, « Electrografting of ultra-thin (sub-10nm) seed layers for advanced Copper metallization », *Proceedings of Advanced Metallization Conference (AMC)*, Material Research Society, San Diego, California (2006).

Sanchez (1999)

J.M. Sánchez, S. El-Mansy, B. Sun, T. Scherban, N. Fang, D. Pantuso, W. Ford, M.R. Elizalde, J.M. Martinez-Esnaola, A. Martin-Meizoso, J. Gil-Sevillano, M. Fuentes, J. Maiz, « Cross-sectional nanoindentation: a new technique for thin film interfacial adhesion characterization », *Acta Mater.* 47(17) (1999) 4405-4413.

Scherban (2001)

T. Scherban, B. Sun, J. Blaine, C. Block, B. Jin, E. Andideh, « Interfacial adhesion of copper low-k interconnects », *Proceedings of the IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC)*, San Francisco, CA (2001) 257-259.

Vella (2001)

J.B. Vella, S.M. Smith, A.A. Volinsky, I.S. Adhihetty, « Adhesion quantification of post-CMP copper to amorphous SiN passivation by nanoindentation », *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 649 (2001) Q6.1.1-Q6.1.6

Volinsky (1999)

A.A. Volinsky, N.I. Tymiak, M.D. Kriese, W.W. Gerberich, J.W. Hutchinson, « Quantitative modeling and measurement of copper thin film adhesion », *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 539 (1999) 277-290.

Volinsky (2002)

A.A. Volinsky, N.R. Moody, W.W. Gerberich, « Interfacial toughness measurements for thin films on substrates », *Acta. Mater.* 50 (2002) 441-466.

Volinsky (2003)

A.A. Volinsky, J.B. Vella, W.W. Gerberich, « Fracture toughness, adhesion and mechanical properties of low-K dielectric thin films measured by nanoindentation », *Thin Solid Films* 429 (2003) 201-210.

Volinsky (2003-a)

A.A. Volinsky, D.F. Bahr, M.D. Kriese, N.R. Moody, W.W. Gerberich, « Nanoindentation methods in interfacial fracture testing », *Encyclopedia of Comprehensive Structural Integrity*, Vol. 8, Chap. 13, Elsevier (2003) 453-493.

Zhang (2004)

H. Zhang, Q. Chen, D.Y. Li, « Development of a novel lateral force-sensing microindentation technique for determination of interfacial bond strength », *Acta Mater.* 52(7) (2004) 2037-2046

Sources Internet

[01] : http://media.pennnet.com/images/IBM_selfassembly.jpeg (Oct 2007) - Photo IBM Corporation

[02] : <http://materials.usask.ca/images/photos/SEMof3LevelCuInterconP98.GIF> (Oct 2007) - Photo IBM Corporation

[03] : <http://www.stvincents.ie/departments/inside.asp?pageId=88§ionId=1&level=3> (Oct 2007)

***Chapitre II. Mesure des propriétés mécaniques des matériaux par
nanoindentation***

1. Introduction à l'essai de nanoindentation	37
1.1 Historique de l'essai	37
1.2 Modèle d'Oliver et Pharr	39
2. Description du nanoindenteur XP	42
2.1 Principe de fonctionnement	42
2.2 Mesure de la raideur en continu	44
2.3 Détection de la surface	46
3. Calibration d'une pointe Berkovich sur échantillon de silice fondue	48
3.1 Principe de la calibration.....	48
3.2 Exemple de calibration d'une pointe	49
3.3 Mise en évidence du défaut de pointe	51
4. Résultats expérimentaux sur couches minces de cuivre sur substrat SiO₂/ Si.....	54
4.1 Echantillons étudiés	54
4.2 Observations générales	55
4.3 Résultats sur les différents recuits.....	58
5. Interprétation par simulation numérique	63
5.1 Objectifs de la simulation numérique	63
5.2 Description du modèle	64
5.2.1 Géométrie	64
5.2.2 Maillage et rhéologie.....	66
5.3 Résultats sur matériaux massifs	67
5.3.1 Facteur de forme	67
5.3.2 Dureté	70
5.3.3 Module élastique.....	72
5.4 Résultats sur couches minces de cuivre	74
5.4.1 Facteur de forme mesuré sur le maillage.....	74
5.4.2 Facteur de forme suivant O&P	75
5.4.3 Dureté	77
5.4.4 Module	79
5.5 Influence de l'écrouissage.....	80
6. Conclusions.....	83

1. Introduction à l'essai de nanoindentation

1.1 Historique de l'essai

La nanoindentation est un essai mécanique dérivé de l'essai de dureté classique (Tabor 1951) consistant à enfoncer une pointe dure dans un matériau afin d'en mesurer certaines propriétés mécaniques. L'essai de dureté ou d'indentation normale « macroscopique » a été inventé par Johan August Brinell en 1900. Le principe de l'essai consiste à faire pénétrer avec une force P_{max} normale à la surface de l'échantillon (supposée plane) une bille quasi indéformable dans un matériau et à mesurer le diamètre D de l'empreinte résiduelle. La dureté du matériau définie par Meyer est la pression moyenne de contact, soit le rapport entre la force appliquée P_{max} et l'aire projetée de l'empreinte résiduelle A :

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad \text{avec} \quad A = \frac{\pi}{4} D^2 \quad \text{eq. 2.1}$$

La mesure de la dureté par indentation est un essai quasi non destructif qui représente bien souvent le seul moyen de mesure des propriétés mécaniques à une échelle locale, ou dans le cas d'échantillons de petite taille. L'essai Vickers inventé en 1925 a considérablement étendu les capacités de l'essai de dureté, en permettant notamment l'application de très faibles forces et donc la mesure sur films minces. Cet essai utilise un indenteur pyramidal à base carrée dont la géométrie présente l'avantage de pouvoir être obtenue avec une bonne précision par taille et polissage d'un diamant, ce qui est essentiel pour un travail à très petite échelle. La longueur des diagonales de l'empreinte carrée laissée par l'indenteur est mesurée par microscopie optique pour déterminer, comme dans le cas de l'essai Brinell, la dureté de l'échantillon.

L'accroissement de l'utilisation des couches minces dans de nombreux domaines tels que l'optique, la microélectronique ou les outils de coupe, a conduit, au cours des années 1980, à un nouveau développement de cet essai à l'échelle nanométrique, appelé d'abord indentation instrumentée et désormais nanoindentation. La mesure directe de la taille de l'empreinte résiduelle par microscopie n'étant plus possible en deçà de quelques microns, la solution fut d'instrumenter l'appareil d'indentation afin de mesurer l'évolution de la force avec la pénétration de l'indenteur. On définit alors la dureté par l'équation 2.1 en prenant pour A l'aire de la surface de contact entre l'indenteur et le matériau, projetée sur la surface de l'échantillon ; A peut alors être calculée à partir de la courbe force-pénétration et de la fonction d'aire, supposée connue, de l'indenteur (Oliver et al. (1986)).

La réalisation d'un cycle complet de charge et de décharge (figure 2.1) permet également d'extraire des courbes force-pénétration les propriétés élastiques de l'échantillon, ce qui n'était pas possible avec l'essai de dureté classique, et d'affiner l'estimation de l'aire A . La courbe de décharge est supposée purement élastique et sa pente initiale, appelée aussi raideur de contact S , peut être reliée au module de Young E de l'échantillon à partir de la formule de Sneddon (1965):

$$S = 2a \frac{E}{1-\nu^2} \quad \text{eq. 2.2}$$

ν étant le coefficient de Poisson du matériau indenté et a le rayon de contact entre l'indenteur (supposé rigide) et le matériau, calculé à $P = P_{\max}$ ($a = \sqrt{A/\pi}$).

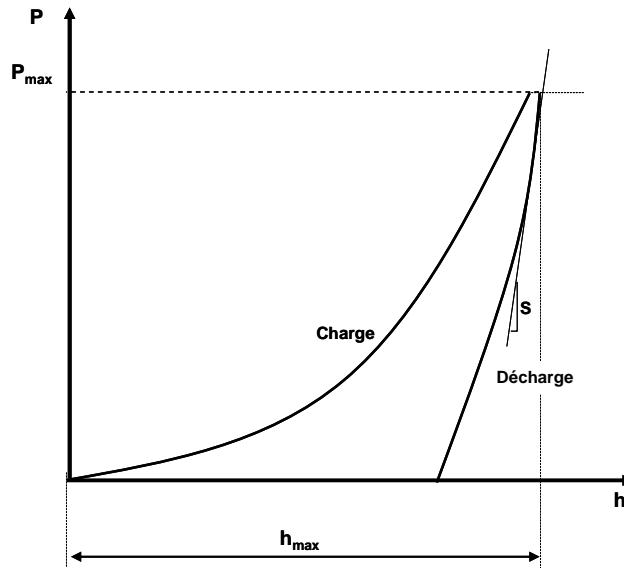


Figure 2.1 : Courbe force-pénétration d'un essai de nanoindentation sur un cycle complet charge-décharge

Que ce soit pour la mesure de la dureté ou du module de Young, l'aire de contact entre l'indenteur et le matériau est la grandeur clé de l'analyse mécanique de l'essai. L'indenteur le plus utilisé en nanoindentation est l'indenteur pyramidal à base triangulaire de type Berkovich. L'avantage de cet indenteur à trois faces est qu'il peut être taillé avec beaucoup plus de précision qu'un indenteur Vickers. La fonction d'aire d'un indenteur Berkovich parfait, c'est-à-dire l'aire projetée de la section située à la distance d de la pointe, est donnée par la relation suivante (cf. annexe):

$$A(d) = 24,56d^2 \quad \text{eq. 2.3}$$

Nous verrons dans le paragraphe 3 que cette fonction d'aire doit en pratique être calibrée pour chaque indenteur afin de prendre en compte les défauts de forme et l'usure du diamant. La distance d est, dans la pratique, la hauteur de contact entre l'indenteur et le matériau, notée h_c . L'estimation de h_c à partir de la courbe force-pénétration est l'une des principales préoccupations des travaux menés depuis quelques décennies sur la nanoindentation. La mesure de la raideur de contact a également suscité l'intérêt de nombreux auteurs depuis l'apparition de l'essai d'indentation instrumentée. Le modèle présenté dans le paragraphe suivant, développé par Oliver et Pharr en 1992, est l'analyse la plus robuste proposée actuellement, et qui fait aujourd'hui référence pour tous les appareillages de nanoindentation.

1.2 Modèle d'Oliver et Pharr

L'interprétation de l'essai de nanoindentation tel que nous le connaissons actuellement repose sur le modèle mécanique développé par Oliver et Pharr (O&P) en 1992 puis revu en 2004 par les mêmes auteurs (Oliver et Pharr (2004)). Ce dernier modèle reprend les travaux précédents sur la nanoindentation instrumentée et propose une analyse plus rigoureuse des courbes force-pénétration et une prise en compte précise des caractéristiques géométriques du contact entre l'indenteur et le matériau.

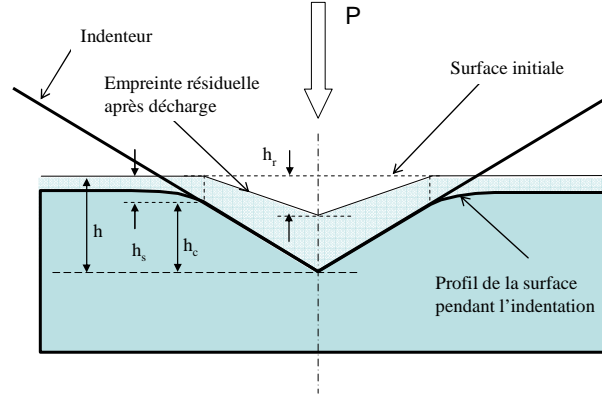


Figure 2.2 : Description de la géométrie du contact utilisée dans l'analyse O&P

La figure 2.2 présente la géométrie du contact vue en coupe ainsi que les dimensions utilisées dans le modèle O&P. Les données brutes recueillies lors de l'essai sont le déplacement de l'indenteur h en fonction de la force appliquée P . La profondeur de l'empreinte résiduelle après décharge est notée h_r . Ces grandeurs se retrouvent sur la courbe force-pénétration présentée en figure 2.3. Lors des premiers travaux sur la nanoindentation (Oliver et al. (1986)), pour une charge maximale P_{max} , deux valeurs de pénétration pouvaient être choisies pour calculer l'aire de contact entre l'indenteur et la matière : le déplacement maximal de l'indenteur h_{max} ou la profondeur résiduelle h_r . Cependant, ces deux grandeurs ne représentent pas en général la hauteur de contact réelle h_c . Pour un certain nombre de matériaux, la déformation élastique de l'échantillon sous l'indenteur est importante et fait que la hauteur de contact h_c est inférieure au déplacement vertical de l'indenteur h . A tout moment, h_c peut donc être définie comme :

$$h_c = h - h_s \quad \text{eq. 2.4}$$

h_s représentant le déplacement vertical de la surface à la limite du contact. Si h est mesuré expérimentalement, toute la difficulté de l'analyse repose sur la détermination du déplacement élastique de la surface h_s pendant l'indentation. Une première solution fut proposée par Doerner et Nix (1986): constatant que sur certains matériaux, la première partie de la courbe de décharge est linéaire, comme dans le cas d'un poinçon plat, les auteurs déterminent la hauteur de contact h_c en extrapolant la portion linéaire pour une force nulle. Cette hauteur de contact représente une bien meilleure approximation que h_r ou h_{max} , mais repose sur l'hypothèse d'une décharge initialement linéaire. Oliver et Pharr proposent une relation similaire, pour déterminer h_s à partir de la force maximale appliquée P_{max} et de la raideur de

contact S , mais comportant un facteur correctif ε . En reprenant les travaux de Sneddon (1965) sur la déflexion élastique d'une surface sous un indenteur conique ou sphérique, ils aboutissent à la relation suivante :

$$h_s = \varepsilon \frac{P}{S} \quad \text{eq. 2.5}$$

ε étant une constante géométrique dépendant de la géométrie de l'indenteur. Les résultats donnent pour un poinçon plat $\varepsilon = 1$ (approximation de Doerner (1986)) et pour un indenteur conique :

$$\varepsilon = \frac{2}{\pi}(\pi - 2) = 0.727 \quad \text{eq. 2.6}$$

La forme des courbes de décharge observées par Oliver et Pharr sur de nombreux matériaux leur suggère que la meilleure approximation est obtenue avec $\varepsilon = 0,75$, valeur relative à l'indenteur sphérique. De nombreux travaux récents (Laval (1995), Ramond-Angelelis (1998)) ont cependant mis en évidence que le calcul de la hauteur de contact à partir des équations 2.4 et 2.5 ne s'applique en réalité qu'aux matériaux de forte élasticité (comme les polymères, les verres ou les oxydes) et homogènes. En effet, l'analyse proposée par O&P pose des problèmes fondamentaux sur les matériaux peu élastiques comme les métaux, où l'apparition d'un bourrelet (Tabor (1951)) augmente considérablement l'aire de contact. La caractérisation des couches minces qui nous intéresse particulièrement dans cette thèse, nécessite donc de prendre certaines précautions quant à l'utilisation des relations établies par Oliver et Pharr. Ces points seront discutés en détail dans les paragraphes 4 et 5 lors de l'application de la nanoindentation à la mesure des propriétés des couches minces élaborées par Alchimer.

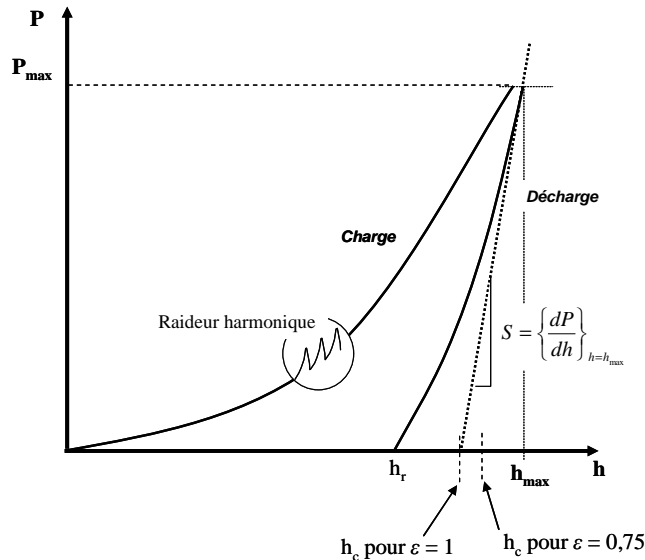


Figure 2.3 : Courbe force-pénétration et grandeurs utilisées dans l'analyse mécanique O&P

La seconde avancée notable apportée par les travaux d'O&P concerne la mesure de la raideur de contact S . Doerner et Nix en 1986 et Loubet et al. en 1984 supposaient que l'aire de contact restait constante au début de la décharge, donnant une première partie de courbe linéaire comme dans le cas d'un

poinçon plat. Oliver et Pharr font cependant remarquer que dans le cas de l'indentation avec un cône ou une pyramide, et pour la plupart des matériaux, l'aire de contact change continûment pendant la phase de décharge et que par conséquent la courbe de décharge ne possède pas de partie linéaire. La mesure de la pente initiale de décharge ne peut donc pas se faire précisément par régression linéaire. Leurs observations montrent que le calcul de S par simple régression linéaire est source d'erreur, car les valeurs obtenues dépendent grandement du nombre de points utilisés pour la régression. O&P démontrent que la courbe de décharge peut être plus avantageusement représentée par une loi de type puissance :

$$P = \alpha(h - h_r)^m \quad \text{eq. 2.7}$$

Le calcul de la raideur de contact S se fait alors en dérivant l'équation 2.7 à $h = h_{\max}$:

$$S = \left\{ \frac{dP}{dh} \right\}_{h=h_{\max}} = m\alpha(h_{\max} - h_r)^{m-1} \quad \text{eq. 2.8}$$

Des essais d'indentation sur divers matériaux montrent que l'exposant m , pour une force maximale de 120 mN, est compris entre 1,2 et 1,6 et α varie de 0,02 mN/nm^m pour les matériaux très élastiques comme la silice, à 0,26 mN/nm^m environ pour les métaux comme l'aluminium. Le calcul de S permet donc de déterminer la hauteur de contact h_c grâce aux équations 2.4 et 2.5 et l'aire de contact projetée connaissant la fonction d'aire de l'indenteur $A(h_c)$. La dureté est calculée selon la relation traditionnelle :

$$H = \frac{P_{\max}}{A(h_c)} \quad \text{eq. 2.9}$$

Le calcul du module élastique doit tenir compte de la déformation, même minime, de la pointe en diamant durant l'indentation. Il est donc défini un module effectif, ou module apparent E_r , comme suit :

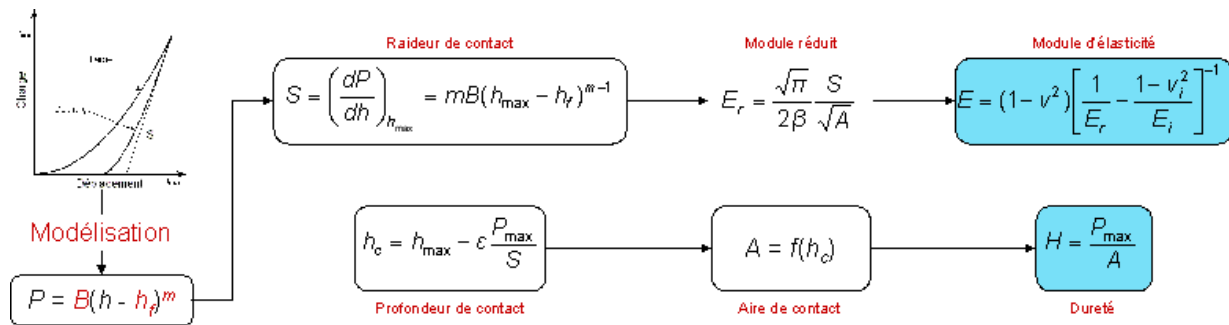
$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad \text{eq. 2.10}$$

Cette expression prend en compte le module de Young E_i et le coefficient de Poisson ν_i de l'indenteur, E et ν étant les valeurs correspondant à l'échantillon. Le module E_r est obtenu à partir de la relation de Sneddon (1965) (eq. 2.2) :

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A(h_c)}} \quad \text{eq. 2.11}$$

β est un facteur de correction visant à tenir compte, entre autres choses, du caractère non axisymétrique du contact lors de l'indentation avec des indenteurs pyramidaux de type Berkovich ou Vickers. La valeur de β reste source de discussion, mais est généralement prise égale à 1,034 pour l'indenteur Berkovich. La figure 2.4 retrace les principales étapes de la détermination du module de Young E et de la dureté H d'un matériau en utilisant le modèle d'interprétation développé par Oliver et

Pharr.

Figure 2.4 : Schéma de l'analyse O&P pour le calcul de E et H (source Internet [01])

Une nouvelle fonctionnalité est apparue grâce aux progrès effectués sur les appareils de nanoindentation, appelée mesure de la raideur en continu ou *Continuous Stiffness Measurement* (CSM). La mesure de la raideur en continu, dont Oliver et Pharr faisaient déjà état dans leur publication en 1992, est aujourd'hui intégrée dans la plupart des dispositifs de nanoindentation. Cette fonctionnalité repose sur le principe de la rhéologie fréquentielle : une petite oscillation harmonique d'une amplitude de quelques nanomètres est appliquée à l'indenteur durant toute la phase de chargement. La raideur de contact est alors obtenue en mesurant le déphasage et l'amplitude des signaux de force et de déplacement. Les forces mises en jeu pendant l'oscillation sont suffisamment faibles pour ne pas influencer le processus de déformation du matériau. La CSM offre de nombreux avantages dont le principal est de rendre possible le calcul de l'aire de contact et donc de la dureté et du module tout au long de la phase de pénétration. La détection de la surface et la calibration de la fonction d'aire de l'indenteur s'en trouvent également largement facilitées. Le calcul de S par CSM nécessite la connaissance précise de l'appareillage utilisé, le principe de la mesure est donc détaillé dans le paragraphe suivant, présentant le *Nanoindenteur XP*[®].

2. Description du nanoindenteur XP

2.1 Principe de fonctionnement

Le nanoindenteur utilisé durant la thèse est un *Nanoindenteur XP*[®] fabriqué par *MTS Systems* (Internet [02]). Il se situe au laboratoire LPMC de l'Université de Nice¹. Il s'agit de l'appareillage le plus répandu pour les mesures de nanoindentation. Le schéma de principe de l'appareil est présenté dans la figure 2.5. La pointe d'indentation est maintenue sur une colonne supportée par des ressorts de maintien. L'appareil est piloté par une cellule de force composée d'une bobine d'induction électromagnétique et

¹ Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Centre de Micro et Nano-Rhéométrie, UMR CNRS 6622/ Université de Nice - Sophia Antipolis.

d'un capteur de force piézo-électrique. La résolution que l'on peut attendre d'un tel dispositif est théoriquement de quelques nano Newtons, mais en pratique la précision est de l'ordre du micro Newton. La force maximale supportée par l'appareil est de 700 mN environ. Le déplacement vertical est mesuré par un capteur de déplacement capacitif composé de trois plaques parallèles soumises à un champ électrique. La résolution théorique de quelques picomètres se traduit en pratique par une précision de 0,1 nanomètres environ, en conditions optimales d'essai.

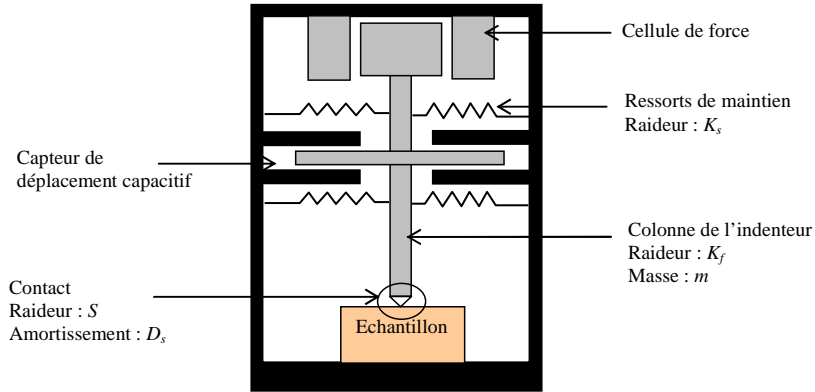


Figure 2.5 : Schéma de principe du Nanoindenteur XP®

Les données de force et de déplacement brutes recueillies par la machine, notées respectivement F et z , doivent être corrigées pour tenir compte de la raideur des ressorts de maintien K_s et de la raideur de la colonne K_f dont les valeurs sont calibrées par le constructeur. Le bâti est lui considéré comme parfaitement rigide, mais un facteur correctif peut être introduit si nécessaire. Pour calculer la force réelle appliquée à l'échantillon P il faut donc retrancher à F la force imposée par les ressorts de maintien. P est définie comme suit :

$$P = F - zK_s \quad \text{eq. 2.12}$$

Le déplacement h de l'indenteur dans l'échantillon est obtenu en retranchant à z , le cé dage élastique de la colonne sous charge ainsi que le déplacement éventuel de la surface dû à la dilatation thermique:

$$h = z - \frac{F}{K_f} - Vt \quad \text{eq. 2.13}$$

V est la vitesse de déplacement de la surface de l'échantillon due à la dérive thermique et t la durée totale de l'essai. L'enceinte du nanoindenteur n'étant pas contrôlée en température, la dérive thermique est systématiquement mesurée au début et à la fin de l'essai. Une valeur maximale de dérive thermique, au-delà de laquelle l'essai ne démarre pas, doit être fixée pour chaque série de mesure. Cette valeur est couramment choisie égale à 0,05 nm/s. La dérive thermique mesurée à la fin de l'essai est utilisée pour corriger les valeurs de pénétration suivant l'équation 2.13. Les courbes force-déplacement sont construites à partir de ces valeurs corrigées P et h .

Remarque : La vitesse de déformation du matériau peut influencer fortement les résultats de nanoindentation dans le cas de matériaux à comportement viscoplastique comme les polymères ou les métaux à bas point de fusion. On peut démontrer que la vitesse de déformation effective sous l'indenteur est proportionnelle au rapport $\frac{\dot{P}}{P}$ (Bucaille (2001)). Afin de garantir un rapport $\frac{\dot{P}}{P}$ constant, et puisque l'appareil est piloté en force, on démontre qu'il faut donc imposer une vitesse de chargement exponentielle de type :

$$P(t) = P_0 \exp(\chi t) \quad \text{eq. 2.14}$$

Avec $\chi = \frac{\dot{P}}{P}$ la vitesse de chargement exponentielle.

La machine est accouplée au logiciel *TestWorks*®4 qui intègre de nombreuses fonctionnalités (nanoindentation, nanorayure, profilométrie). La méthode dédiée à la nanoindentation est basée sur l'analyse Oliver et Pharr pour le calcul du module et de la dureté. Cependant, toutes les données brutes sont accessibles, ce qui permet d'intégrer ses propres équations et de tracer les courbes correspondantes.

2.2 Mesure de la raideur en continu

Comme la plupart des équipements, le *Nanoindenteur XP*® possède la fonction de mesure de la raideur en continu. Pour comprendre le principe de la mesure, le nanoindenteur doit être considéré comme un oscillateur harmonique, schématisé par l'ensemble de ressorts et d'amortisseurs présenté dans la figure 2.6.

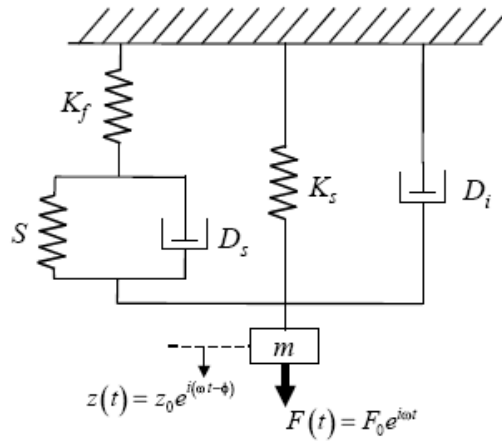


Figure 2.6 : Schéma du nanoindenteur en tant qu'oscillateur harmonique (Oliver et Pharr (1992))

La colonne, de masse m et de raideur K_f , qui supporte la pointe Berkovich, est maintenue par une série de ressorts de raideur K_s . Le contact avec l'échantillon est représenté par le ressort S et l'amortisseur D_s . La machine possède également son propre amortissement nommé D_i . Tout au long de la phase de pénétration dans l'échantillon, la colonne est excitée par une force sinusoïdale d'amplitude F_o et de

pulsation ω . La jauge de déplacement mesure l'amplitude d'oscillation de la colonne z_0 ainsi que le déphasage ϕ provoqué par l'amortissement de l'échantillon et de la machine. La raideur globale équivalente K du dispositif est donnée par la relation suivante :

$$K = \left(\frac{1}{S} + \frac{1}{K_f} \right)^{-1} + K_s \quad \text{eq. 2.15}$$

K peut être calculé en résolvant une équation différentielle, ce qui donne :

$$K = \left| \frac{F_0}{z_0} \right| \cos \phi + m\omega^2 \quad \text{eq. 2.16}$$

Il est alors possible d'extraire la raideur de contact S connaissant les paramètres de l'appareillage K_f et K_s et m calibrés par le constructeur. Il est important de noter que les raideurs harmoniques utilisées dans les calculs (K_f , K_s , et S) augmentent continûment au cours de l'essai d'indentation du fait que l'excitation sinusoïdale est superposée au déplacement global de l'indenteur. De la même façon, l'amortissement de contact D_s peut être déterminé par la relation suivante :

$$\omega D_s = \left| \frac{F_0}{z_0} \right| \sin \phi - \omega D_i \quad \text{eq. 2.17}$$

Le calcul de l'amortissement de contact D_s peut être intéressant dans le cas des matériaux polymères. En effet il est courant pour ces matériaux de définir un module complexe :

$$E = E' + iE'' \quad \text{eq. 2.18}$$

E' étant le module de conservation déterminé à partir de la raideur de contact S suivant l'équation 2.11 et E'' le module de perte obtenu de manière analogue à partir de l'amortissement de contact D_s :

$$E'' = \frac{\omega D_s}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad \text{eq. 2.19}$$

Le calcul de la raideur de contact en continu permet donc de calculer l'aire de contact et par conséquent la dureté et le module tout au long de la pénétration, ce qui représente un avantage indéniable face à la méthode traditionnelle de mesure de S à la décharge, qui ne fournissait qu'un unique point de mesure par cycle. La plupart des auteurs constatent une très bonne corrélation entre les valeurs de S calculées par CSM (appelée alors raideur harmonique) et celles obtenues selon la procédure classique à la décharge. Cette remarque se limite cependant aux corps non viscoplastiques. Les matériaux visqueux présentent un module harmonique plus élevée que le module à temps long mesuré lors de la décharge complète.

2.3 Détection de la surface

L'oscillation harmonique utilisée pour la CSM permet aussi une détection beaucoup plus précise de la surface. La raideur harmonique est en effet extrêmement sensible au contact avec la surface et celle-ci peut être détectée à quelques nanomètres près. La précision dépend cependant du type de matériau, de l'état de surface de l'échantillon et de la forme effective de la pointe. Les courbes des figures 2.7 et 2.8 montrent les données brutes obtenues par CSM, z_o , F_o et ϕ , sur un échantillon massif de silice fondue (SiO_2). L'amplitude de l'oscillation harmonique z_o pour cet essai est fixée à 2 nm. C'est une valeur cible que l'appareil cherche à atteindre en régulant l'amplitude de la force harmonique F_o par asservissement en boucle fermée. L'évolution des courbes z_o et F_o à l'approche de la surface est donc assez complexe. Dans un premier temps l'amplitude z_o augmente, probablement à cause des forces d'attraction de Van der Waals à l'extrême surface. Cette augmentation de z_o induit une légère diminution de F_o . La pointe entre ensuite en contact réellement avec le matériau, faisant décroître brutalement z_o , forçant F_o à augmenter pour maintenir l'amplitude d'oscillation à environ 2 nm. Il est donc difficile de situer précisément le point de contact avec la surface du fait de l'évolution graduelle des courbes z_o et F_o . Il en est de même pour la courbe de l'angle de déphasage ϕ , présentée en figure 2.8, qui ne montre pas d'évolution brutale à l'approche de la surface.

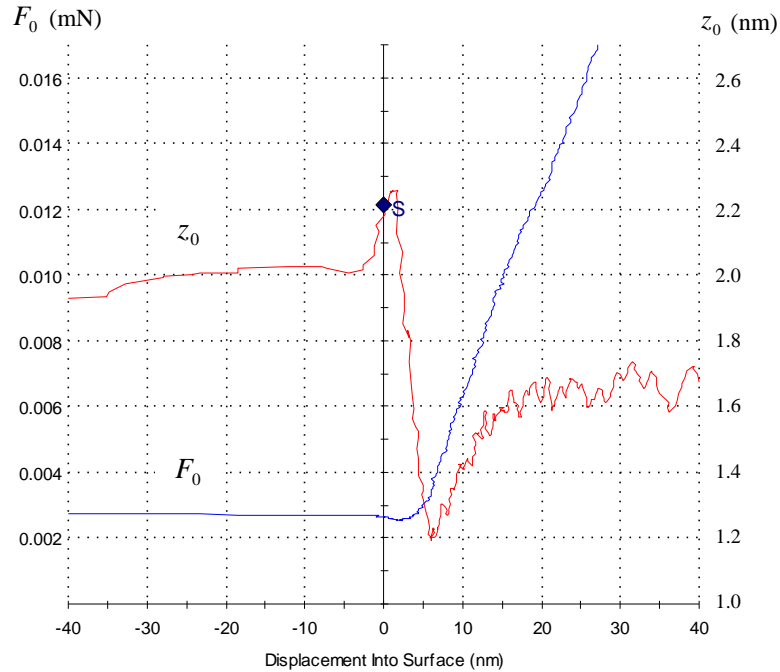


Figure 2.7 : Courbes de déplacement harmonique z_o et de force harmonique F_o à proximité de la surface sur un échantillon de silice. Paramètres : $\omega = 45 \text{ Hz}$ et $z_o = 2 \text{ nm}$

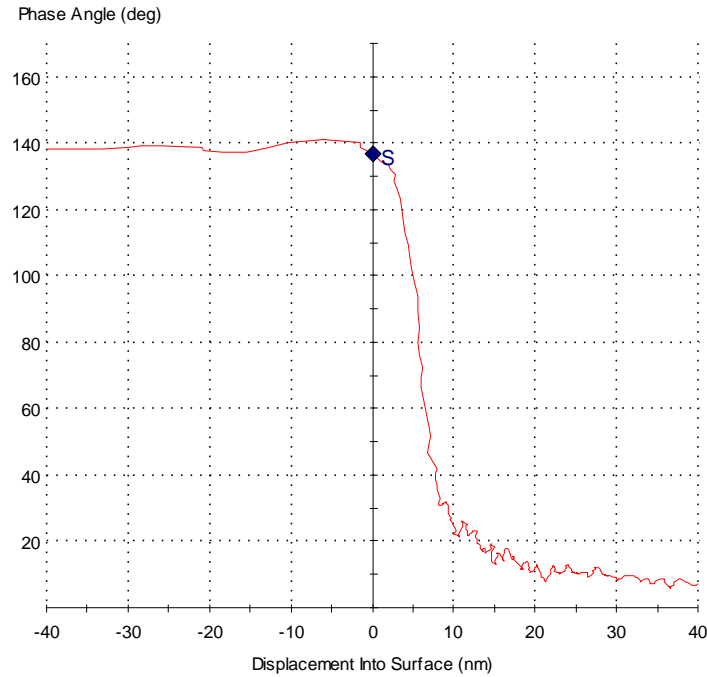


Figure 2.8 : Courbe d'angle de phase ϕ à proximité de la surface sur un échantillon de silice.
Paramètres : $\omega = 45 \text{ Hz}$ et $z_0 = 2 \text{ nm}$

En pratique, la détection de la surface se fait automatiquement à partir de la raideur de contact S calculée grâce aux équations 2.15 et 2.16, dont la courbe d'évolution à proximité de la surface est présentée en figure 2.9. La raideur de contact est une grandeur facile à appréhender physiquement pour détecter le point de contact avec la surface. Durant la phase d'approche, la raideur est stable, puis elle augmente rapidement lorsque l'indenteur entre en contact avec la surface. L'effet des forces d'attraction peut, dans certains cas, faire apparaître une cuvette avant le point de contact (légère diminution de S). De façon à limiter les erreurs dues aux perturbations à proximité de la surface, une raideur minimale est fixée, à partir de laquelle l'indenteur est considéré comme étant en contact avec la matière. Cette raideur est, dans notre cas, fixée à 160 N/m , ce qui est une valeur extrêmement faible permettant une détection précise à moins de 3 nm de la surface.

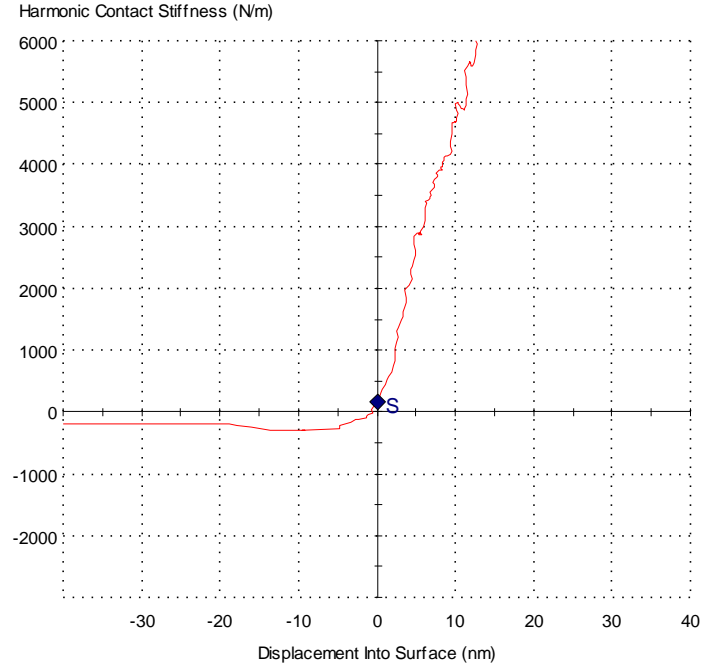


Figure 2.9 : Courbe de raideur harmonique de contact S à proximité de la surface sur un échantillon de silice. Paramètres : $\omega = 45 \text{ Hz}$ et $z_0 = 2 \text{ nm}$

3. Calibration d'une pointe Berkovich sur échantillon de silice fondue

3.1 Principe de la calibration

La fonction d'aire d'un indenteur Berkovich parfait donnée par l'équation 2.3 n'est pas utilisable en pratique, particulièrement pour les indents à faible profondeur. Toute pointe comporte en effet un défaut de forme plus ou moins prononcé selon la précision de la taille, et sa forme évolue par usure au fil des essais. Il est donc nécessaire d'effectuer une procédure de calibration en réalisant une série d'indents dans un matériau de propriétés connues et réputées homogènes. Le matériau le plus fréquemment utilisé est la silice fondue (SiO_2), dont le module de Young est donné à 72 GPa et qui possède l'avantage d'être homogène, isotrope, de très faible rugosité, et de ne pas former de bourrelet lors de l'indentation. Le principe de la calibration est d'exprimer la fonction d'aire (aire de contact projetée en fonction de la hauteur de contact h_c) sous la forme :

$$A(h_c) = \sum_{n=0}^n C_n h_c^{1/2^{n-1}} \quad \text{eq. 2.20}$$

Les coefficients C_0 à C_n sont ajustés numériquement, par le logiciel, pour obtenir une courbe de module constant, égal à 72 GPa sur la silice fondue. Ces coefficients sont généralement au nombre de cinq, ce qui est suffisant pour représenter précisément la géométrie de la pointe. On obtient alors l'expression suivante :

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} \quad \text{eq. 2.21}$$

Pour un indenteur parfait, le premier coefficient vaut 24,56 et les autres sont nuls, ce qui permet de retrouver l'expression donnée par l'équation 2.3. Il est important de noter qu'une telle écriture de la fonction d'aire ne provient d'aucune réalité géométrique, il s'agit d'un outil mathématique pour approcher au mieux l'évolution de l'aire de l'indenteur. On peut remarquer ici, une fois de plus, l'intérêt de la mesure de la raideur par CSM pour la calibration de la pointe. La procédure était beaucoup plus fastidieuse avant l'apparition de la CSM, car elle nécessitait de réaliser de nombreux indents à différentes pénétrations pour extraire le module élastique et h_c sur chaque courbe de décharge.

3.2 Exemple de calibration d'une pointe

Les figures 2.10 et 2.11 présentent les faisceaux de courbes de module et de dureté obtenus sur un échantillon de silice fondue en utilisant, d'une part, la fonction d'aire de l'indenteur parfait $A(h_c) = 24,56 h_c^2$ et d'autre part, la fonction d'aire calibrée. La calibration a été effectuée en réalisant 16 indents de 2 μm de profondeur dans de la silice fondue. La figure 2.10 montre que le module élastique calculé avec la fonction d'aire théorique diffère très largement des 72 GPa de la silice, principalement pour des profondeurs d'indentation inférieures à 200 nm. Cela montre que l'indenteur, bien qu'il soit peu usé, possède un défaut de pointe conséquent qu'il faut corriger. Les courbes de module obtenues avec la fonction d'aire calibrée restent stables autour de la valeur de 72 GPa depuis les premiers nanomètres de pénétration.

Sur la figure 2.11, on remarquera que la calibration permet également de corriger l'influence du défaut de pointe sur les valeurs de dureté, mais que les courbes obtenues avec la fonction d'aire calibrée augmentent d'abord, puis se stabilisent après 300 nm environ. Ce phénomène n'est pas dû à un défaut de calibration ou un artefact de calcul, mais provient d'une réalité physique : l'arrondi présent au bout de la pointe, aussi petit soit-il, impose une très faible déformation, ce qui a pour effet de diminuer la pression de contact et donc la dureté mesurée. Dans le cas extrême d'une pointe sphérique ou plane, aux tout premiers instants de pénétration, la déformation serait purement élastique et la pression augmenterait progressivement en partant de zéro. Ce phénomène est d'autant plus perceptible que la matériau est plus élastique, ce qui est le cas de la silice.

Les coefficients de la fonction d'aire (eq. 2.21) obtenus suite à la calibration sont les suivants : $C_0 = 27,408$; $C_1 = 799,54$; $C_2 = -1560,77$; $C_3 = 4,103$ et $C_4 = 923,636$. On remarquera que le premier coefficient diffère largement de la valeur théorique de 24,56. Il est possible dans la procédure de calibration de fixer le premier coefficient à 24,56 comme le suggéraient Oliver et Pharr en 1992. Cependant, l'expérience montre que les meilleurs résultats sont obtenus en accordant un maximum de liberté aux coefficients.

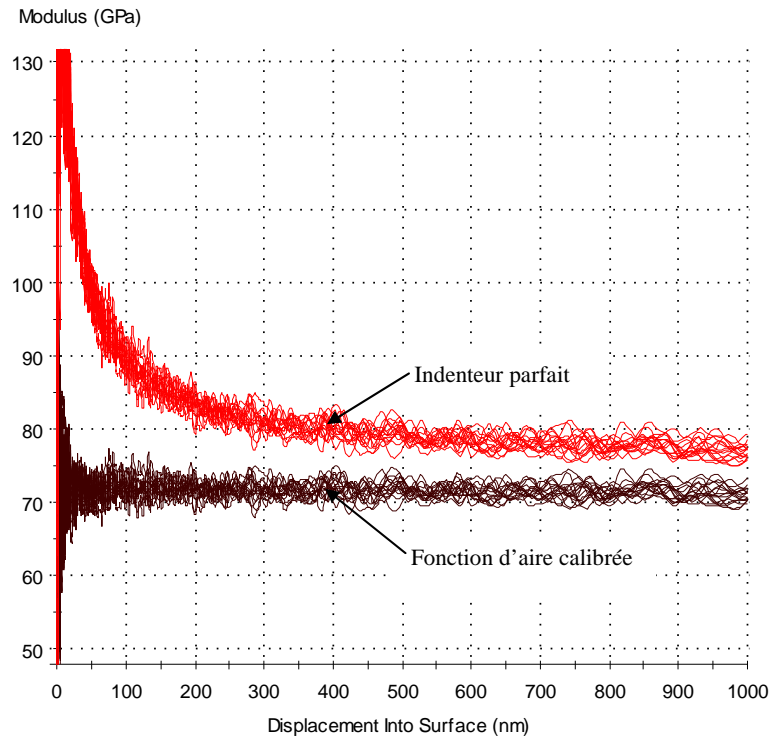


Figure 2.10 : Courbes de module obtenues lors d'une procédure de calibration sur un échantillon de silice.

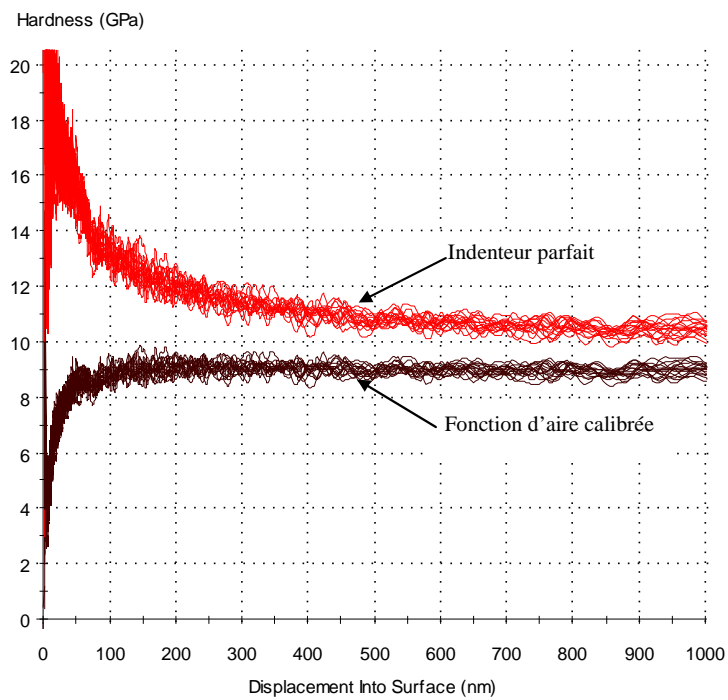


Figure 2.11 : Courbes de dureté obtenues lors d'une procédure de calibration sur un échantillon de silice.

3.3 Mise en évidence du défaut de pointe

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la calibration permet de corriger la fonction d'aire de l'indenteur pour s'accommoder des écarts de forme du diamant. Le défaut de pointe, généralement considéré comme un arrondi, a cependant un effet non négligeable sur la réponse du matériau, comme celui observé sur les courbes de dureté. Il est donc important, pour l'analyse mécanique, de pouvoir déterminer le rayon de courbure approximatif en bout de pointe. Afin de modéliser simplement le défaut de pointe, l'indenteur Berkovich peut être assimilé à son équivalent axisymétrique (fig. 2.12), un cône de révolution de demi angle au sommet $\theta = 70,3^\circ$, dont la forme parfaite possède la même fonction d'aire :

$$A(d) = \pi a^2 = \pi (d \tan \theta)^2 = 24,56 d^2 \quad \text{eq. 2.22}$$

Le défaut de pointe est modélisé comme une portion sphérique de rayon r raccordée tangentiellement au cône de révolution. La distance entre le sommet du cône (pointe théorique) et l'extrémité réelle de la pointe est nommée h_0 . On établit alors aisément la relation suivante entre r et h_0 :

$$h_0 = r \left(\frac{1}{\sin \theta} - 1 \right) \quad \text{eq. 2.23}$$

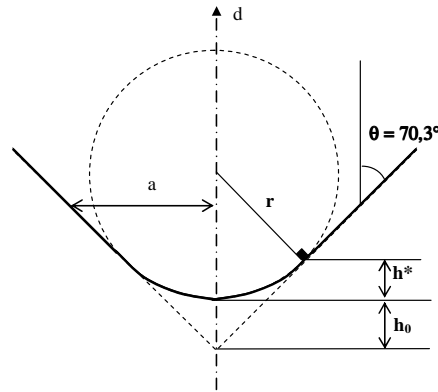


Figure 2.12 : Modélisation du défaut de pointe de l'indenteur.

L'observation de la courbe de la raideur de contact S mesurée en continu sur un matériau homogène donne une information assez précise sur la dimension du défaut de pointe. Dans le cas d'une pointe à géométrie parfaite, la raideur de contact est proportionnelle à la pénétration donnant une droite passant par l'origine. Comme le montre la figure 2.13, le défaut de pointe crée une première partie de courbe non linéaire qui s'étend plus ou moins selon la taille du défaut, la courbe retrouvant ensuite progressivement son caractère linéaire. En prolongeant la partie linéaire sur la droite des abscisses ($S = 0$), on obtient une estimation de la hauteur du défaut de pointe h_0 . La figure 2.13 présente les courbes de S obtenues sur un échantillon témoin de silice avec deux pointes différentes. Suivant la partie de la courbe utilisée pour la régression linéaire, les valeurs de h_0 varient de manière significatives : la pointe neuve donne $h_0 = 7$ nm soit $r = 112,6$ nm pour une régression sur la plage 15 – 70 nm, et $h_0 = 10$ nm soit $r = 160,8$ nm pour une régression sur 15 – 500 nm. La seconde pointe, beaucoup plus usée, donne $h_0 = 20$ nm soit $r = 321,7$ nm

pour une régression sur 25 – 70 nm, et $h_0 = 40$ nm soit $r = 643,4$ nm pour une régression sur 25 – 500 nm. La détermination de h_0 par cette méthode possède cependant ses limites, car elle nécessite l'emploi d'un matériau parfaitement homogène et de faible rugosité ; d'autre part, les valeurs diffèrent largement selon la plage de données utilisées pour l'extrapolation.

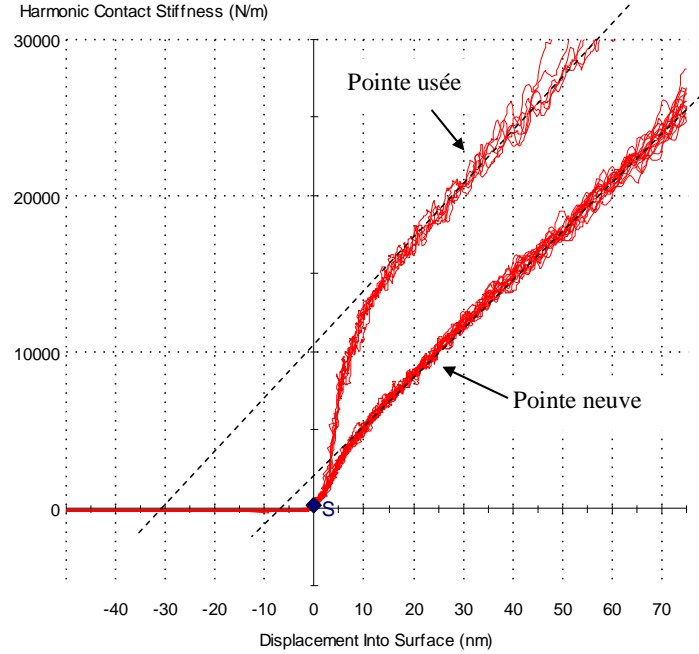


Figure 2.13 : Courbes de raideur harmonique de contact S à l'approche de la surface pour deux pointes différentes. Paramètres : $\omega = 45$ Hz et $z_0 = 2$ nm

La modélisation du défaut de pointe sous la forme d'une partie sphérique ne permet pas de représenter la géométrie réelle de l'indenteur, qui est en réalité beaucoup plus complexe. Au défaut de pointe situé à l'extrémité du diamant, qui n'est pas obligatoirement axisymétrique, s'ajoute une certaine incertitude quant à l'angle d'inclinaison des faces ainsi que des défauts ponctuels. A ce titre, il peut être intéressant de comparer l'aire de contact projetée de la pointe sphérico-conique modélisée avec celle de pointe réelle. L'aire de contact projetée de la pointe axisymétrique peut être exprimée en fonction du rayon de contact a (fig. 2.12):

$$A(h_c) = \pi a^2 \quad \text{eq. 2.24}$$

Le raccordement entre la partie sphérique et la partie conique se fait pour une hauteur de contact $h_c = h^*$. Pour calculer l'aire de contact, il faut alors définir deux régimes distincts : dans un premier temps, lorsque $h_c < h^*$, seule la partie sphérique intervient. Une analyse géométrique simple permet alors d'écrire:

$$a^2 + (r - h_c)^2 = r^2 \quad \text{eq. 2.25}$$

ce qui donne :

$$A(h_c) = \pi h_c (2r - h_c) \quad \text{eq. 2.26}$$

Ensuite, lorsque $h_c > h^*$, seule la partie conique intervient. Le rayon de contact est alors donné par la relation :

$$a = (h_c + h_0) \tan \theta \quad \text{eq. 2.27}$$

ce qui donne avec $\theta = 70,3^\circ$:

$$A(h_c) = 24,56(h_c + h_0)^2 \quad \text{eq. 2.28}$$

Sur les figures 2.14 et 2.15, nous avons reporté l'évolution de l'aire de contact projetée en fonction de la hauteur de contact dans le cas de la pointe réelle (fonction d'aire obtenue par calibration dans la silice), de la pointe théorique parfaite ($A = 24,56h_c^2$) et de la pointe sphéro-conique modélisée avec un rayon moyen $r_{\text{moy}} = 136,7$ nm. Ce rayon correspond à la moyenne des deux valeurs extrêmes mesurées sur les courbes de raideur harmonique de contact : 112,6 nm et 160,8 nm. La figure 2.14 montre que pour les faibles pénétrations ($h_c < 30$ nm), l'aire de contact de la pointe axisymétrique est proche celle de la pointe réelle. La modélisation de la pointe et de son défaut permet donc de représenter correctement la géométrie de l'indenteur dans cette gamme de pénétration. Comme on pouvait s'y attendre, l'aire correspondant à la pointe parfaite est, par contre, très inférieure ; le défaut de pointe ayant pour effet d'augmenter la surface de contact. La figure 2.15 montre que pour des pénétrations plus importantes, l'aire de contact de la pointe réelle s'écarte notablement du modèle à cause du défaut de forme « macroscopique » de l'indenteur qui n'est pas pris en compte. Le modèle reste lui assez proche de la pointe parfaite puisque que la partie sphérique influe peu sur les grandes pénétrations.

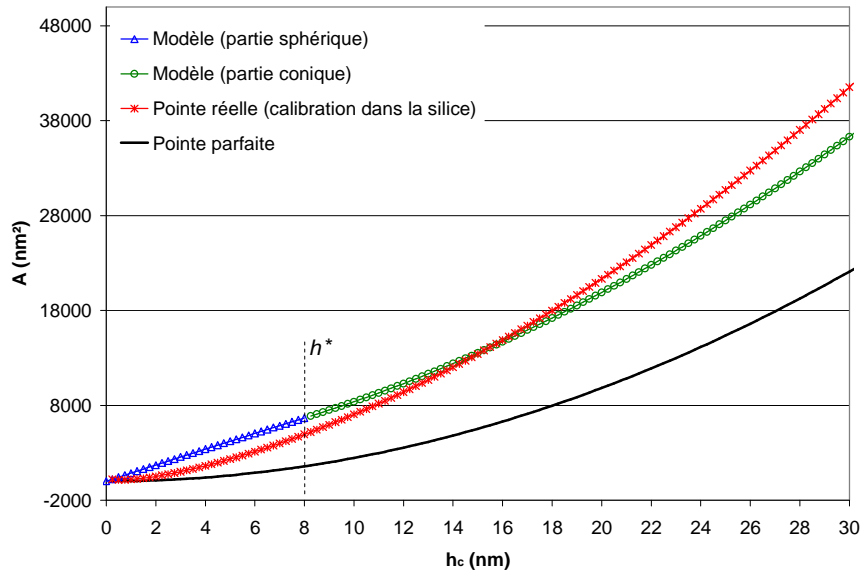


Figure 2.14 : Comparaison des fonctions d'aire de la pointe réelle (après calibration), de la pointe théorique parfaite et de la pointe axisymétrique pour les faibles pénétrations.

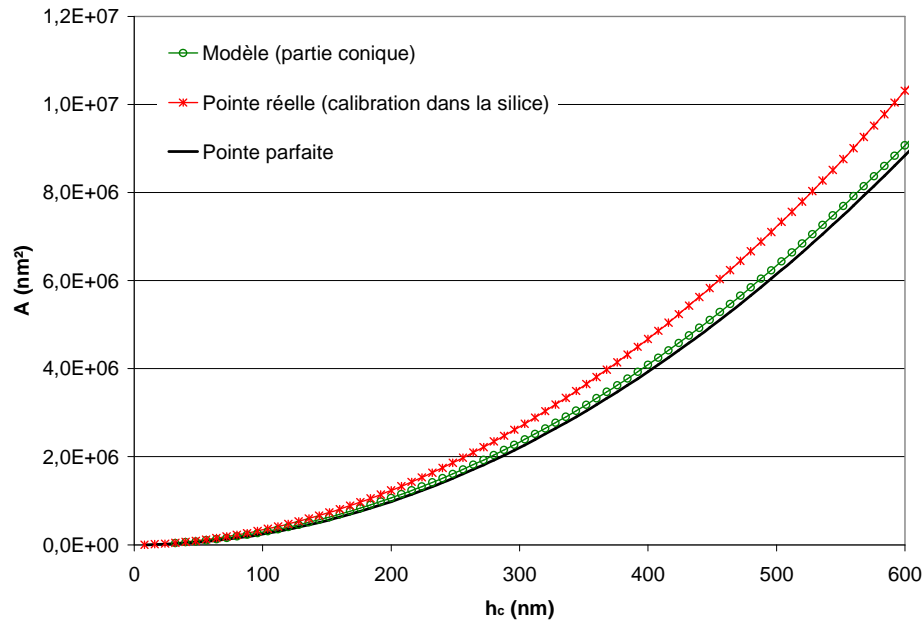


Figure 2.15 : Comparaison des fonctions d'aire de la pointe réelle (après calibration), de la pointe théorique parfaite et de la pointe axisymétrique pour les fortes pénétrations.

4. Résultats expérimentaux sur couches minces de cuivre sur substrat SiO₂/ Si

4.1 Échantillons étudiés

Nous allons nous intéresser dans cette partie aux revêtements de 600 nm de cuivre électro-déposés (ECD) sur un substrat *eG Seed*TM/ Ta/ TaN/ SiO₂/ Si. Les empilements étudiés sont plans (sans gravures) et la couche SiC, souvent interposée entre le SiO₂ et le Ta (cf. Chap. I), n'est pas utilisée dans le cas présent. Parmi les nombreux échantillons fournis par Alchimer tout au long de la thèse, certains ont particulièrement retenu notre attention, et ont également fait l'objet d'essais d'adhérence par CSN (cf. Chap. III). Ces échantillons ont pour objet de mettre en évidence l'influence de la température de recuit des différentes couches de cuivre (couche de germination *eG Seed*TM et couche supérieure ECD) sur leurs caractéristiques mécaniques et leur adhérence. Le recuit peut être effectué sur la couche de germination seule, avant le dépôt de la couche ECD, ou sur l'empilement final. Deux températures de recuit ont été étudiées : 250°C et 400°C. Dans tous les cas, l'épaisseur de la couche de germination est fixée à 35 nm et l'épaisseur de la couche ECD à 600 nm. Les cinq échantillons analysés dans ce chapitre sont présentés dans le tableau 2.1.

La nanoindentation sur systèmes revêtus est un problème complexe qui a fait l'objet de très nombreux travaux, notamment au Cemef, et constitue aujourd'hui un domaine de recherche toujours très actif. On pourra se référer notamment aux travaux de thèse de Lebouvier (1987), Laval (1995) et Ramond-Angelelis (1998). La caractérisation des revêtements élaborés par Alchimer offre la possibilité d'étudier un cas particulier d'indentation sur un système multicouche complexe. Cependant, dans le cadre

des essais d'indentation, les couches barrières Ta et TaN, mesurant respectivement 10 et 15 nm d'épaisseur, n'ont qu'une influence négligeable vis-à-vis de celle des autres matériaux et l'empilement étudié peut donc être assimilé à une couche de cuivre déposée sur un substrat dur de type SiO₂ (0,5 µm) / Si (700 µm).

Echantillon	Ref n°	eG Seed™ Epaisseur (nm)	eG Seed™ Recuit	ECD Epaisseur (nm)	ECD Recuit
A	D16	35	/	600	/
B	D18	35	/	600	250°C 5 min
C	D13	35	/	600	400°C 5 min
B1	D20	35	250°C 1 min	600	250°C 5 min
C1	D10	35	250°C 1 min	600	400°C 5 min

Tableau 2.1 : Echantillons utilisés pour l'étude de l'influence du recuit sur les couches eG Seed™ et ECD.

4.2 Observations générales

L'essai de nanoindentation est, par nature, extrêmement sensible aux hétérogénéités et impuretés présentes dans le matériau ainsi qu'à la rugosité de surface. Pour cette raison et afin d'assurer la reproductibilité de la mesure, il est nécessaire de réaliser un grand nombre d'indents sur chaque échantillon, ce qui donne un faisceau de courbes plus ou moins dispersées. Dans cette étude, nous avons fixé le nombre d'indents à neuf par échantillon, ce qui nous a paru suffisant par rapport à la qualité des surfaces testées. Les figures 2.16 et 2.17 montrent un exemple de courbes de dureté et de module obtenues sur l'échantillon C. La profondeur d'indentation a été choisie dans un premier temps à 1000 nm afin de voir l'évolution des courbes dans le cuivre (0 – 600 nm), puis lors de la pénétration dans le substrat (> 600 nm).

Sur la figure 2.16, on remarque que les courbes de dureté font apparaître un plateau entre 30 et 80 nm de pénétration, puis augmentent continûment jusqu'à la pénétration maximale. Les valeurs passent ainsi de 0,8 GPa environ pour une pénétration inférieure à 100 nm à plus de 3 GPa à 1000 nm de pénétration. La croissance des courbes est plus rapide après 600 nm, ce qui correspond à la pénétration de l'indenteur dans le substrat, dont la dureté est beaucoup plus élevée que celle de la couche de cuivre.

L'augmentation des valeurs de dureté au sein de la couche de cuivre, entre 80 et 600 nm, n'est pas due à une hétérogénéité du matériau, mais à plusieurs phénomènes propres à l'essai de nanoindentation. On peut citer en premier lieu la croissance d'un bourrelet lors de l'indentation qui augmente l'aire de contact effective entre l'indenteur et le matériau et conduit à une augmentation de la dureté mesurée. Ce point sera discuté en détails dans le paragraphe 5, dédié à la simulation numérique, où nous verrons que le modèle O&P pour le calcul de H et E n'est pas adapté aux matériaux de rapport E/H élevé comme le cuivre. Nous verrons également, dans le paragraphe 5, que le confinement de la couche sous l'indenteur, associé à l'écrouissage du cuivre, peut être responsable de la forte augmentation de la dureté constatée

expérimentalement. Dans un premier temps, afin de limiter ces effets, nous relèverons les valeurs de dureté sur la zone de plateau, entre 30 et 80 nm de pénétration.

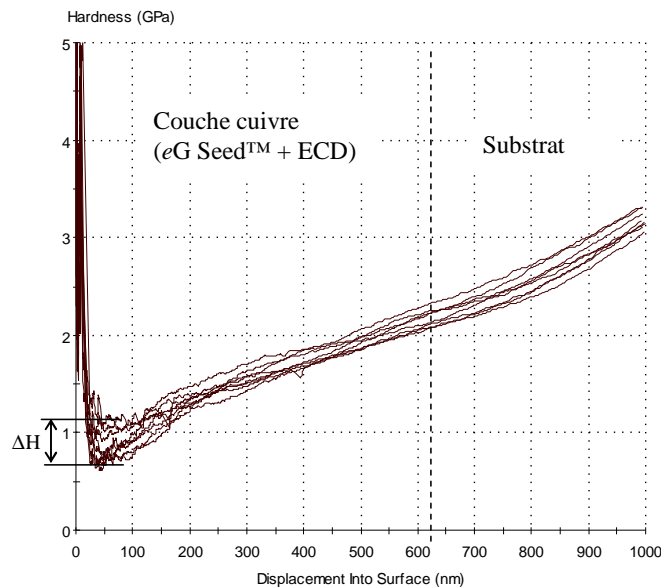


Figure 2.16 : Exemple de courbes de dureté obtenues sur un échantillon de cuivre ECD (échantillon C)

Sur la figure 2.17, on constate que les courbes de module augmentent également au cours de la pénétration. Les valeurs, sur l'échantillon présenté, sont de l'ordre de 110 GPa au début de la pénétration, et 205 GPa à 1000 nm. Contrairement à la dureté, les valeurs de module augmentent très rapidement, dès les plus faibles pénétrations, puis se stabilisent à partir de 600 nm environ. Il est important de remarquer qu'il est beaucoup plus difficile d'estimer le module élastique de la couche de cuivre indépendamment des propriétés du substrat. La déformation élastique s'étend en effet sur une profondeur de l'échantillon beaucoup plus grande que celle où s'étend la déformation plastique. D'une manière générale, il est courant de supposer qu'au delà d'une pénétration de 10 % de l'épaisseur de la couche, l'influence du substrat n'est plus négligeable pour la mesure du module de Young. Cette difficulté est accrue par le fait que dans cette étude, les deux matériaux principaux ont des modules de Young théoriquement très proches : 130 GPa pour le cuivre et 150 GPa pour le silicium. La couche de silice présente à l'interface entre le cuivre et le silicium aurait, d'après la littérature, un module de l'ordre 72 GPa, mais sa présence semble peu affecter les résultats.

La croissance du bourrelet est aussi responsable de l'augmentation des valeurs de module, comme c'est le cas pour les valeurs de dureté, mais dans une moindre mesure puisque le calcul du module fait intervenir $\sqrt{A(h_c)}$ et celui de la dureté $A(h_c)$. La présence d'un bourrelet explique également que des valeurs de 200 GPa environ soient atteintes dès l'interface, alors que le silicium aurait, d'après la littérature, un module plus faible de l'ordre de 150 GPa.

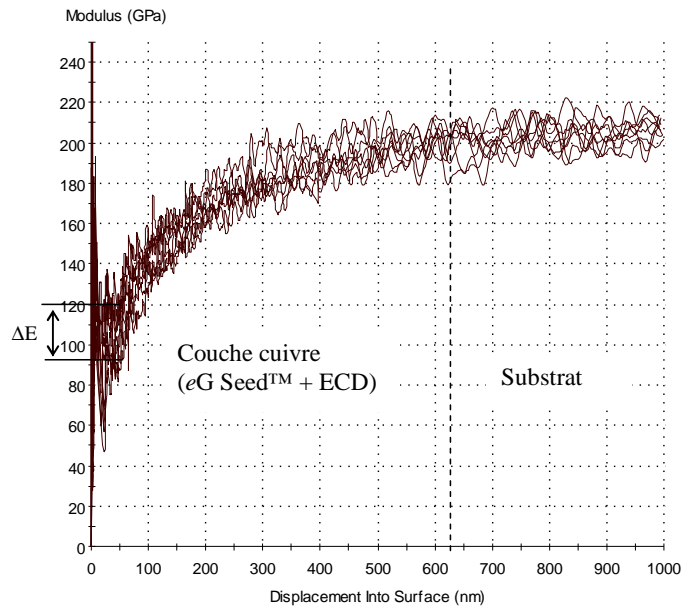


Figure 2.17 : Exemple de courbes de module obtenues sur un échantillon de cuivre ECD (échantillon C)

La dispersion des résultats (largeur du faisceau de courbes ΔH et ΔE) est plus ou moins importante selon les échantillons. Dans certains cas, les variations sur les valeurs de dureté peuvent atteindre 50% sur les 100 premiers nanomètres de pénétration. La dispersion dépend, d'une part, de la propreté de la surface de l'échantillon, et donc surtout des conditions de stockage des échantillons, mais également de la microstructure et de la rugosité de surface des couches de cuivre. Par la suite, afin de pouvoir comparer les différents échantillons entre eux tout en conservant une bonne lisibilité, il a été nécessaire de tracer une courbe moyenne à partir de chaque faisceau de courbe.

Remarque : En observant précisément les courbes force-déplacement sur les premières dizaines de nanomètres de pénétration, on remarque la présence d'une marche entre 10 et 25 nm (fig. 2.18). Il s'agirait de la génération de la première série de dislocations provoquant une transition brutale entre la déformation élastique pure et la déformation plastique. Ce phénomène, appelé *pop-in* par les anglosaxons, a été étudié par Suresh et al. (1999) et Gouldstone et al. (2000) notamment ; il se traduit par un pic sur les courbes de dureté faisant que les valeurs ne se stabilisent qu'à partir de 20 à 25 nm de pénétration (fig. 2.19). Ce phénomène, absent sur la silice, occasionne sur ces films de cuivre une perte de résolution dans les mesures effectuées dans le domaine de pénétration couvert par le *pop-in*, mais qui ici n'est pas trop gênante, les films de cuivre ayant une épaisseur largement supérieure.

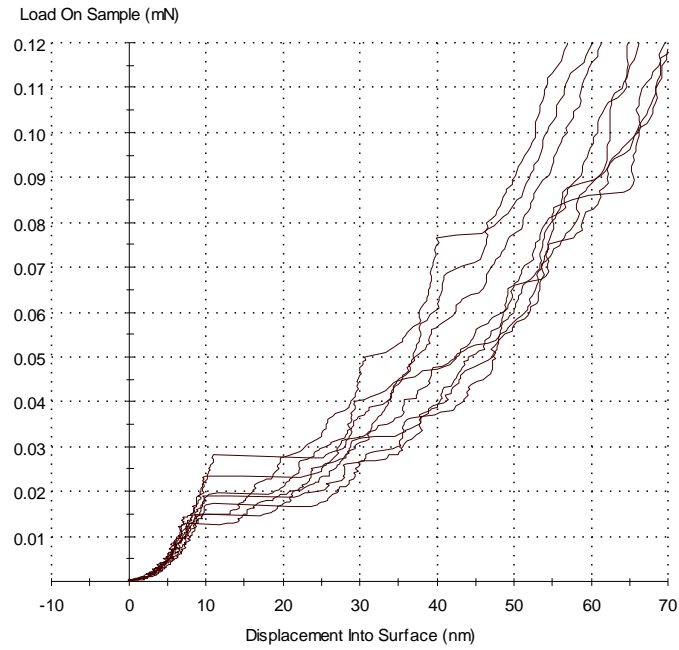


Figure 2.18 : Exemple de courbes force-déplacement à proximité de la surface obtenues sur un échantillon de cuivre ECD

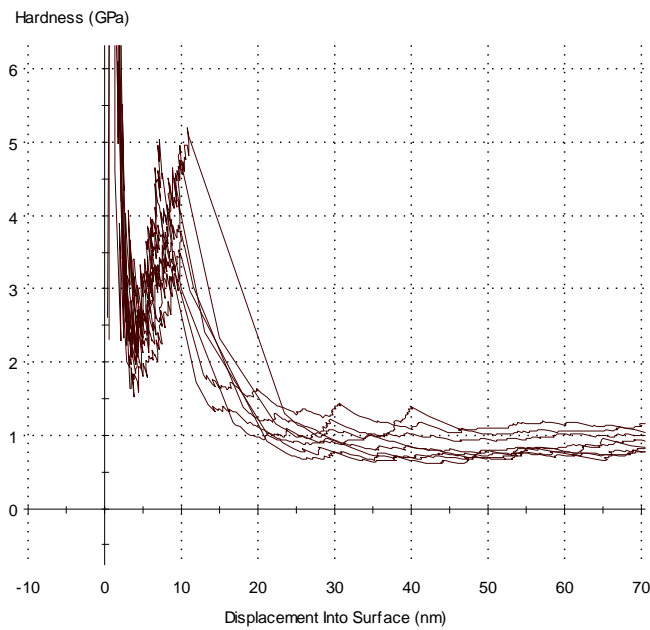


Figure 2.19 : Exemple de courbes de dureté à proximité de la surface obtenues sur un échantillon de cuivre ECD (zoom de la figure 16)

4.3 Résultats sur les différents recuits

Les figures 2.20 et 2.21 présentent les courbes moyennes de dureté obtenues sur les cinq échantillons présentés dans le tableau 2.1. Le but étant de déterminer les propriétés de la couche de cuivre, nous avons concentré les observations sur les pénétrations inférieures à 600 nm. La dispersion des mesures (largeur

du faisceau de courbes initial) est représentée par des barres d'erreur sur une seule courbe. Les courbes présentées en figure 2.20 montrent que le recuit après dépôt de la couche de cuivre ECD a tendance à diminuer la dureté mesurée entre 30 et 80 nm de pénétration. La différence est beaucoup plus marquée pour l'échantillon C dont le recuit a été porté à 400°C. Les valeurs moyennes de dureté, mesurées sur le plateau entre 30 et 80 nm, sont reportées dans le tableau 2.2. On retrouve cette même tendance sur les courbes de la figure 2.21 : l'échantillon C1 dont le recuit après dépôt de la couche ECD a été porté à 400°C possède une dureté plus faible que l'échantillon B1 dont le recuit a été effectué à 250°C. Par contre, le recuit de la couche de germination avant le dépôt de la couche ECD ne change pas, ou très peu, les valeurs de dureté finales du système : en effet, la dureté des échantillons B et B1 est identique. Il en est de même pour les échantillons C et C1.

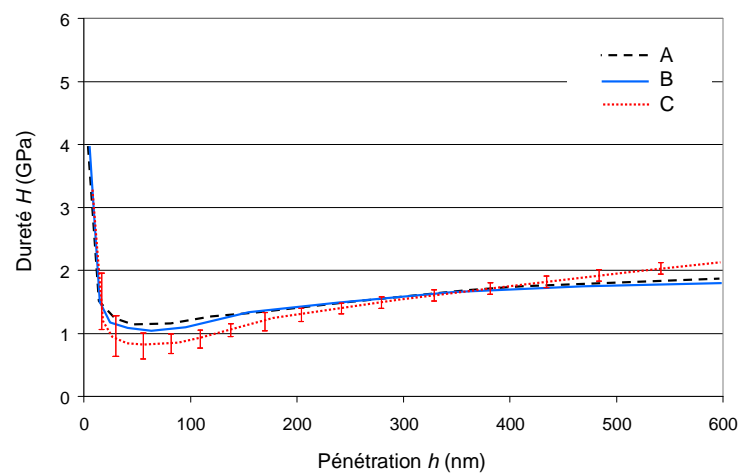


Figure 2.20 : Courbes moyennes de dureté obtenues sur les échantillons A, B et C

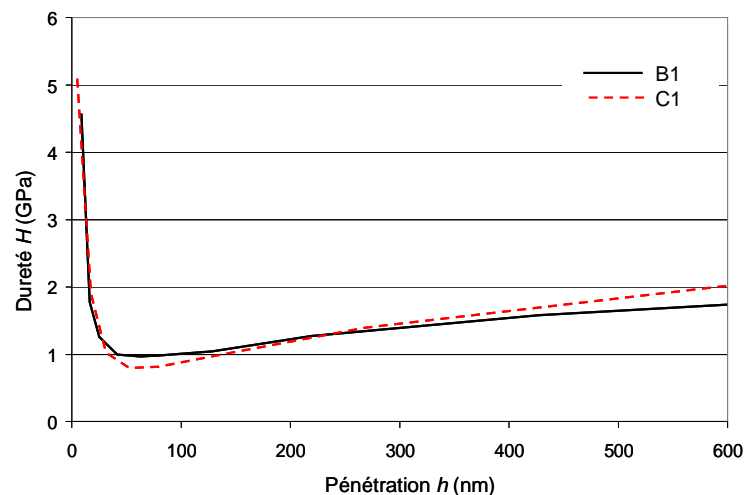


Figure 2.21 : Courbes moyennes de dureté obtenues sur les échantillons B1 et C1

La détermination du module de Young des couches de cuivre est plus difficile du fait de l'influence très précoce du substrat sur la réponse élastique (croissance très rapide des valeurs). Cependant, les courbes moyennes de module de Young font apparaître de légères différences entre les échantillons. Sur

la figure 2.22 on remarque que l'échantillon C présente un module légèrement inférieur à celui des échantillons A et B pour les faibles pénétrations. On peut noter que la forme de la courbe de l'échantillon A est difficile à expliquer puisque le module semble augmenter avec une pente plus douce que dans le cas des deux autres échantillons. La même tendance est observée sur la figure 2.23 puisque l'échantillon C1 a un module légèrement inférieur à celui de l'échantillon B1. Les valeurs moyennes de module, mesurées pour les faibles pénétrations (entre 0 et 50 nm) sont également reportées dans le tableau 2.2. Comme pour le cas de la dureté, le module semble donc diminuer légèrement quand la température de recuit après dépôt de la couche ECD augmente, mais le recuit sur la couche *eG Seed*TM seule semble avoir très peu d'influence.

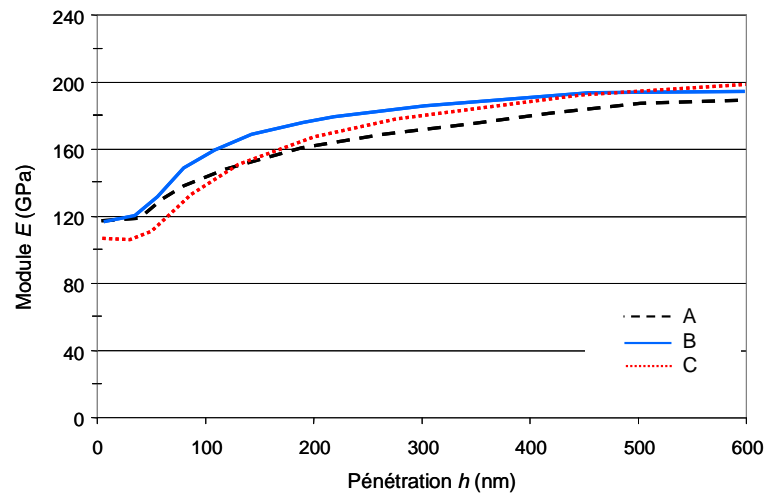


Figure 2.22 : Courbes moyennes de module obtenues sur les échantillons A, B et C

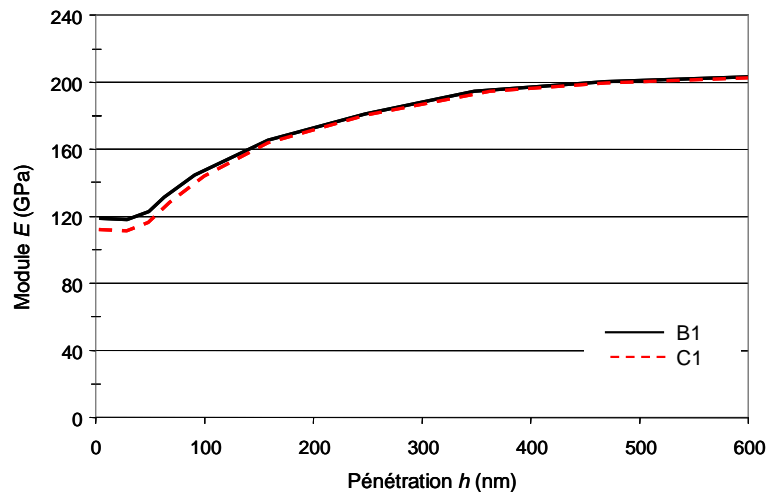


Figure 2.23 : Courbes moyennes de module obtenues sur les échantillons B1 et C1

Echantillon	Recuit eG Seed™	Recuit ECD	$H_{moy} (GPa)$ 30-80 nm	$E_{moy} (GPa)$ 30-80 nm
A	/	/	1,15	120
B	/	250°C 5min	1,07	120
C	/	400°C 5min	0,8	105
B1	250°C 1min	250°C 5min	1,0	120
C1	250°C 1min	400°C 5min	0,8	110

Tableau 2.2 : Résultats des essais de nanoindentation sur les différents échantillons

Des observations en imagerie EBSD (Electron Back-Scattering Diffraction) (fig. 2.24) ont permis d'observer la structure cristallographique des couches de cuivre des échantillons A, B et C. Les images obtenues montrent que le recuit modifie fortement la microstructure du cuivre : l'échantillon A, non recuit, présente des grains très morcelés, difficiles à délimiter, ainsi que de nombreux vides ou inclusions (zones noires). L'échantillon B présente une microstructure plus homogène et une quasi absence d'inclusions ou de vides. Les grains sont mieux délimités, mais leur taille est très variable, allant de 0,5 μm pour les plus petits à plus de 2,5 μm . La couche de cuivre de l'échantillon C, recuit à 400°C, comporte de nombreux grains de grande dimension, de 3 à 4 μm , et une absence totale d'inclusions ou de vides. Il subsiste cependant des grains de petite taille, mais les joints de grains sont parfaitement délimités. Ces observations montrent que le recuit provoque une recristallisation de la couche de cuivre qui a pour effet d'augmenter la taille moyenne des grains et d'homogénéiser la microstructure en supprimant les vides et inclusions.

De nombreuses macles sont visibles dans les grains, elles apparaissent sous forme de lignes parallèles (fig. 2.24c). Elles sont particulièrement visibles sur l'échantillon C du fait de la taille plus importante des grains, mais sont aussi présentes en nombre similaire dans les échantillons A et B. Les revêtements étudiés ne présentent aucune texture particulière.

L'augmentation de la taille des grains avec le recuit observée en EBSD peut expliquer la diminution de la dureté constatée en nanoindentation. En effet, la dureté d'un matériau, c'est-à-dire sa résistance à la déformation plastique, dépend directement du nombre et de la mobilité des dislocations. Plus les dislocations sont nombreuses et mobiles, plus le matériau est « mou ». Les joints de grains sont des obstacles aux mouvements des dislocations, et par conséquent, l'augmentation de la taille des grains, qui diminue la quantité de joints de grains, aura tendance à abaisser la dureté du matériau. Ce phénomène est bien connu dans le cas des métaux à l'état massif : la diminution de la taille des grains permet d'augmenter la limite d'élasticité σ_0 . La disparition des porosités et impuretés avec le recuit peut également expliquer que la dispersion des courbes sur l'échantillon C est légèrement plus faible que sur les échantillons A et B.

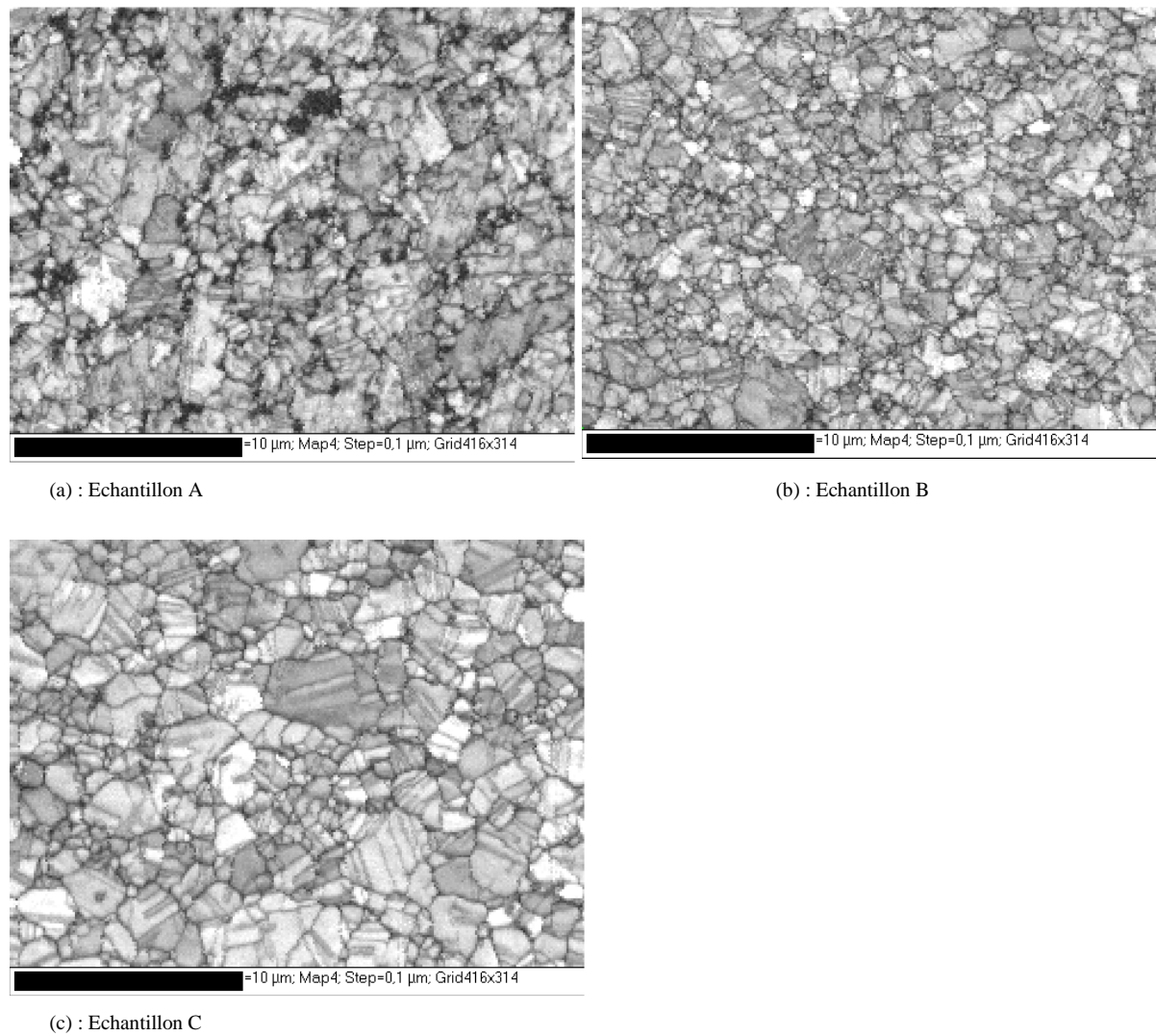


Figure 2.24 : Observations EBSD du revêtement ECD des échantillons A, B et C.

5. Interprétation par simulation numérique

5.1 Objectifs de la simulation numérique

Comme nous l'avons annoncé dans le paragraphe 4, la nanoindentation sur les couches de cuivre, comme pour la plupart des métaux, fait apparaître un bourrelet autour de l'indenteur qui a pour effet d'augmenter l'aire de contact effective et par conséquent de fausser les valeurs de dureté et de module calculées avec le modèle d'Oliver et Pharr. La figure 2.25a montre un exemple de bourrelet observé lors d'une indentation de 2 μm de profondeur sur une couche de cuivre. Sur cette image, la partie sombre correspond à l'empreinte laissée dans le substrat, le bourrelet est clairement visible et s'étend sur une largeur de 2,5 μm environ. Afin d'étudier le phénomène de mise en bourrelet, il est courant d'introduire le facteur de forme c défini comme suit :

$$c = \frac{h_c}{h} \quad \text{eq. 2.29}$$

h_c et h sont respectivement la hauteur de contact et le déplacement vertical de l'indenteur depuis la surface de l'échantillon, comme définis dans l'analyse O&P (eq. 2.4). La présence d'un bourrelet se traduit par une hauteur de contact h_c plus importante que h , et donc un facteur de forme c supérieur à 1. L'analyse mécanique proposée par Oliver et Pharr pour déterminer h_c , basée sur la déflexion élastique de la surface sous l'indenteur (fig. 2.25b), n'est donc plus applicable puisque l'équation 2.4 conduit à un facteur de forme nécessairement inférieur à 1.

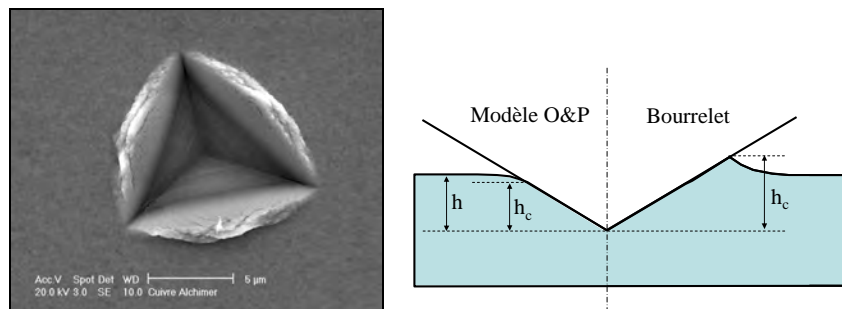


Figure 2.25 : (a) Image réalisée au MEB d'un indenteur de 2 μm de profondeur sur l'échantillon A, (b) schéma de la mise en bourrelet comparée au modèle de contact O&P

L'influence du bourrelet sur les mesures de nanoindentation a été étudiée par de nombreux auteurs dont Ramond-Angeles (1998) et plus récemment Felder (2006). Les différentes études menées montrent que la réponse d'un matériau homogène lors de l'indentation, et donc l'apparition ou non d'un bourrelet, dépend de l'index d'indentation X qui est le rapport entre la déformation induite par l'indentation ($\cot \theta$) et la déformation élastique (σ_0 / E^*):

$$X = \frac{E^*}{\sigma_0 \tan \theta} \quad \text{eq. 2.30}$$

θ étant le demi angle au sommet de l'indenteur conique équivalent, σ_0 la contrainte d'écoulement plastique du matériau indenté et E^* le module réduit donné par la relation:

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad \text{eq. 2.31}$$

où ν est le coefficient de Poisson.

Les travaux numériques de Ramond-Angelelis (1998) montrent que le facteur de forme c augmente avec l'index d'indentation X et que pour $X > 30$, il devient supérieur à 1 ce qui signifie que les matériaux d'index supérieur à 30 auront tendance à former un bourrelet. La méthode d'analyse proposée par O&P n'est donc théoriquement plus applicable pour $X > 30$. Pour les matériaux dont le rapport E^* / σ_0 est très élevé, comme c'est le cas pour le cuivre, la formation du bourrelet peut conduire à une sous-estimation de plus de 50 % de l'aire de contact, ce qui induit une sur-estimation importante des valeurs de dureté et de module. Dans le cas de l'indentation des couches minces de cuivre sur substrat dur, le problème est encore plus complexe puisque la présence du substrat fait croître le facteur de forme c au fur et à mesure de la pénétration. Ce phénomène a été observé et étudié de manière semi-analytique dans le cadre d'essais de microdureté sur matériaux bicouche par Lebouvier (1987).

L'objectif de la simulation numérique dans ce chapitre est d'analyser le comportement des couches de cuivre au cours de l'indentation et notamment d'étudier la croissance du bourrelet et son influence sur la mesure de la dureté et du module. Nous verrons ainsi que, comme annoncé dans le paragraphe 4, la croissance des courbes de dureté dans les couches de cuivre est due en partie au développement du bourrelet. Dans un premier temps, des calculs seront réalisés avec des matériaux homogènes, puis nous analyserons le comportement particulier des couches de cuivre sur deux types de substrat dur : la silice (SiO_2) et le silicium (Si).

5.2 Description du modèle

5.2.1 Géométrie

La modélisation numérique a été réalisée sur le logiciel *Forge*®2005 développé au Cemef (Internet [03]). Le code *Forge*® est traditionnellement utilisé pour la modélisation des procédés de mise en forme de type forgeage à froid ou à chaud. Il est particulièrement bien adapté à l'essai d'indentation qui met en jeu une importante déformation plastique des matériaux. L'essai a été modélisé en deux dimensions et le calcul s'effectue donc de manière axisymétrique.

Le modèle présenté en figure 2.26, à titre d'exemple, comporte quatre objets distincts : la couche mince de cuivre d'épaisseur e , le substrat de hauteur L et de rayon R , l'indenteur et le socle, ces deux dernières pièces étant indéformables. L'indenteur est un cône de révolution de demi angle au sommet $\theta = 70,3^\circ$ (équivalent au sens du volume déplacé aux indenteurs Vickers et Berkovich) et comportant une

extrémité sphérique de rayon r . Les dimensions dans le logiciel sont exprimées en millimètres.

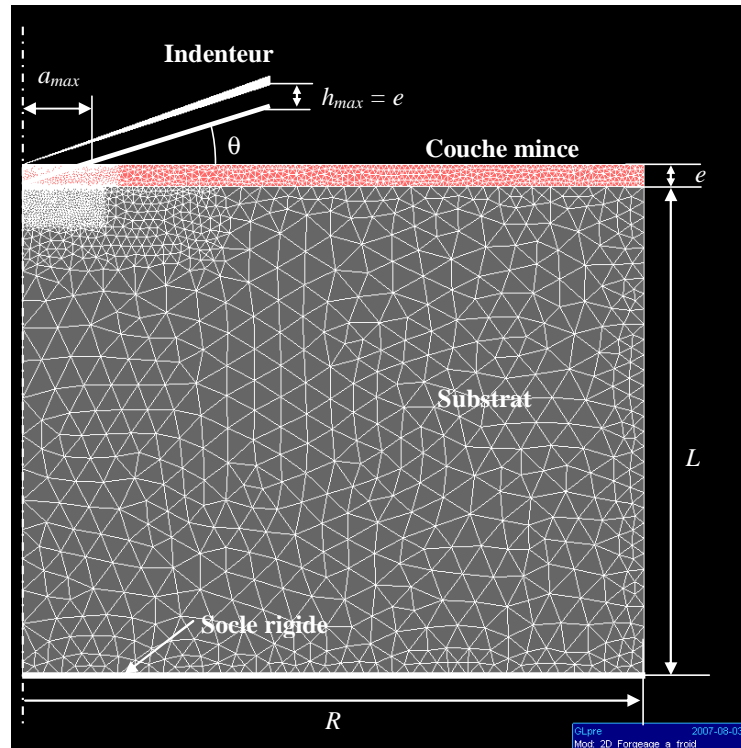


Figure 2.26 : Vue d'ensemble du modèle numérique d'indentation

La couche de cuivre a été modélisée avec une épaisseur de 0,125 mm correspondant dans la réalité à 500 nm. Un facteur d'échelle de 4.10^{-3} est donc nécessaire pour passer des dimensions du logiciel aux dimensions réelles. Un rayon de courbure r de 100 nm a été choisi pour l'indenteur, par mesure de simplicité, tout en restant du même ordre de grandeur que les valeurs évaluées expérimentalement dans le paragraphe 3.3. Le rayon équivalent dans le modèle est donc de $2,5.10^{-2}$ mm. La rhéologie des matériaux, exprimée en MPa, est indépendante de l'échelle, et homogène au rapport *force / longueur*². Il faut donc appliquer aux forces un facteur d'échelle de 16.10^{-6} pour passer du modèle au cas réel. On remarquera que l'épaisseur du cuivre est choisie égale à 500 nm et non 600 nm comme c'est le cas pour les échantillons A à C1. Ce détail n'a pas d'importance puisque, de manière à généraliser les résultats, les différentes grandeurs mesurées sur les systèmes bicouche seront exprimées en fonction de la pénétration relative de l'indenteur h/e .

L'extrémité droite du substrat est laissée libre alors que le bord inférieur est lié au socle par une liaison « bilatéral collant » équivalente à un encastrement. Entre l'indenteur et le matériau, un frottement très faible de type Coulomb-limité Tresca a été choisi ($\mu = 2.10^{-2}$; $\bar{m} = 5.10^{-2}$). La couche mince et le substrat sont également liés par un contact de type « bilatéral collant », simulant une adhérence parfaite entre les deux matériaux.

L'empilement indenté doit être de grandes dimensions vis-à-vis de la zone déformée par l'indenteur afin de limiter les effets de bord. Il est courant de dire qu'il faut des dimensions générales environ dix fois supérieures aux dimensions du contact pour s'affranchir des effets de bord. L'indenteur a une pénétration

maximale égale à l'épaisseur de la couche, soit $h_{max} = 0,125$ mm. Le rayon de contact maximal entre l'indenteur et le matériau vaut donc, environ :

$$a_{max} \approx h_{max} \tan \theta \quad \text{eq. 2.32}$$

Ce qui donne avec $\theta = 70,3^\circ$: $a_{max} = 0,35$ mm. Le rayon du modèle R a donc été choisi égal à 3,5 mm, soit dix fois le rayon de contact maximal. La hauteur L du substrat a été choisie égale à 2,75 mm ce qui représente 22 fois la pénétration maximale de l'indenteur h_{max} . Des simulations ont été effectuées avec des dimensions plus importantes, mais n'ont pas donné de différences significatives sur les résultats, ce qui confirme que les dimensions sont suffisantes pour négliger les effets de bord.

5.2.2 Maillage et rhéologie

Les objets sont maillés avec des éléments triangulaires. Le maillage, très grossier dans le substrat, a été très fortement raffiné à proximité de l'indenteur afin de discrétiser avec précision les champs de déformation et de contrainte sous l'indenteur ainsi que le contact entre l'indenteur et le matériau. Plusieurs zones de remaillage automatique ont été définies pour conserver une bonne qualité de maillage tout au long de la déformation.

Les différents matériaux utilisés au cours de l'étude sont considérés comme élastiques-parfaitement plastiques. Cela signifie qu'ils sont définis comme non écrouissables (pas d'évolution de la contrainte d'écoulement plastique σ_0 avec la déformation) et non visqueux (pas d'influence de la vitesse de déformation). Dans ces conditions, la vitesse de déplacement de l'indenteur n'a pas d'influence sur les résultats. La rhéologie des différents matériaux utilisés est présentée dans le tableau 2.3. Les valeurs de la silice et du silicium sont issues de la littérature. La contrainte d'écoulement choisie pour la silice s'avèrera finalement trop faible pour représenter fidèlement l'échantillon réel de silice fondue, il s'agit donc d'une valeur purement indicative. Concernant le cuivre, le module de Young étant difficile à déterminer expérimentalement, la valeur introduite est également issue de la littérature. La valeur de 125 GPa est cependant assez proche de celle mesurée expérimentalement sur les échantillons A, B et B1 (tableau 2.2). La contrainte d'écoulement σ_0 a été calculée à partir de la dureté, mesurée expérimentalement, et selon la relation établie par Tabor (1951) reliant la contrainte d'écoulement à la dureté dans le cas des métaux élastiques-parfaitement plastiques:

$$\sigma_0 = \frac{H}{3} \quad \text{eq. 2.33}$$

En prenant la valeur moyenne de dureté mesurée sur les cinq échantillons étudiés, soit $H_{moy} \approx 1$ GPa, on obtient $\sigma_0 \approx 0,3$ GPa.

	E (GPa)	ν	σ_0 (GPa)	$E^* = \frac{E}{1-\nu^2}$	$X = \frac{E^*}{\sigma_0 \tan \theta}$
Cuivre (Cu)	125	0,34	0,3	141,3	168,69
Silice (SiO ₂)	72	0,22	3	75,7	9,03
Silicium (Si)	140	0,24	4,4	148,6	12,09

Tableau 2.3 : Rhéologie utilisée dans la simulation numérique

5.3 Résultats sur matériaux massifs

Dans un premier temps, nous avons analysé le comportement des trois matériaux à l'état massif. L'intérêt de ces calculs est de valider notre modèle numérique, notamment en ce qui concerne les conditions aux limites, et de comparer les différentes grandeurs caractéristiques avec les travaux existants. Il est ensuite possible de tirer des conclusions univoques sur le comportement de ces mêmes matériaux en couche mince. Le modèle utilisé est identique à celui présenté en figure 2.26, mais la couche mince a été supprimée.

5.3.1 Facteur de forme

La première grandeur à mesurer, très importante pour l'analyse de l'essai, est le facteur de forme c défini selon l'équation 2.29. Pour ce faire, la hauteur de contact h_c a été relevée directement sur le maillage à intervalles réguliers. La figure 2.27 montre l'évolution de c en fonction de la pénétration h sur les trois matériaux : le cuivre, la silice et le silicium. Plusieurs simulations avec différentes tailles de maille ont été réalisées pour chaque système afin de vérifier que les remaillages successifs n'influencent pas les résultats. C'est la raison pour laquelle il peut y avoir plus d'un point reporté pour une même pénétration h , spécialement aux premiers instants de la pénétration.

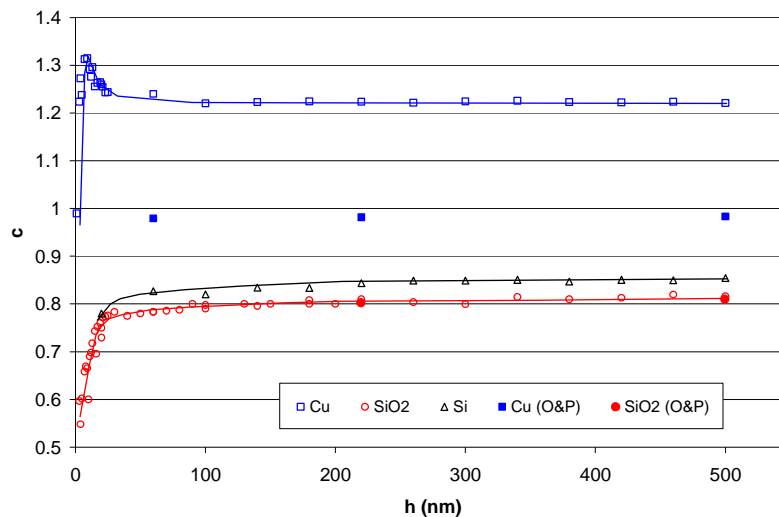


Figure 2.27 : Evolution du facteur de forme c sur le cuivre, la silice et le silicium massifs. Cu (O&P) et SiO_2 (O&P) sont les valeurs de c calculées selon la méthode Oliver et Pharr.

Les courbes montrent que, conformément aux attentes, le facteur de forme se stabilise rapidement sur ces matériaux homogènes. Cette constatation confirme également que, d'un côté, l'effet du défaut de pointe s'estompe rapidement, et que, de l'autre côté, les effets de bord dus à la partie encastrée et au bord libre sont négligeables sur notre modèle. Les résultats sur la silice et le silicium, dont le comportement est très élastique, donnent bien un facteur de forme inférieur à 1 : les valeurs se stabilisent à 0,81 pour la silice et 0,85 pour le silicium. Ces résultats sont tout à fait conformes aux travaux de Ramond-Angelelis (1998) qui donnent pour un index d'indentation $X \approx 9$ (silice), et un frottement nul, un facteur de forme $c = 0,82$ et pour $X \approx 12$ (silicium) un facteur de forme $c = 0,86$.

L'indentation sur le cuivre, au comportement très plastique, crée au contraire un bourrelet qui donne un facteur de forme supérieur se stabilisant à 1,22. Les résultats de Ramond-Angelelis (1998) donnent également une valeur de c l'ordre de 1,2 pour l'index d'indentation du cuivre qui vaut environ 170 (cf. tableau 2.3), et toujours dans le cas d'un frottement nul. La figure 2.28 montre le profil des surfaces sous indentation dans les deux cas extrêmes : la silice et le cuivre. On voit nettement la formation du bourrelet sur le cuivre alors que pour la silice, la surface plonge sous l'indenteur.

Comme nous l'avons déjà observé expérimentalement sur les courbes de dureté (cf. §3.2), le défaut de pointe perturbe le mode de déformation pour les faibles pénétrations. Dans le cas de la silice et du silicium le facteur de forme chute brutalement pour les pénétrations inférieures à 25 nm à une valeur de l'ordre de 0,63, qui est la valeur correspondant à une indentation élastique par un cône, selon Ramond-Angelelis (1998). Dans le cas du cuivre, le facteur de forme démarre avec des valeurs très faibles, puis présente un pic à environ 10 nm de pénétration avant de se stabiliser aux alentours de 100 nm, soit la pénétration équivalente au rayon de courbure de l'indenteur.

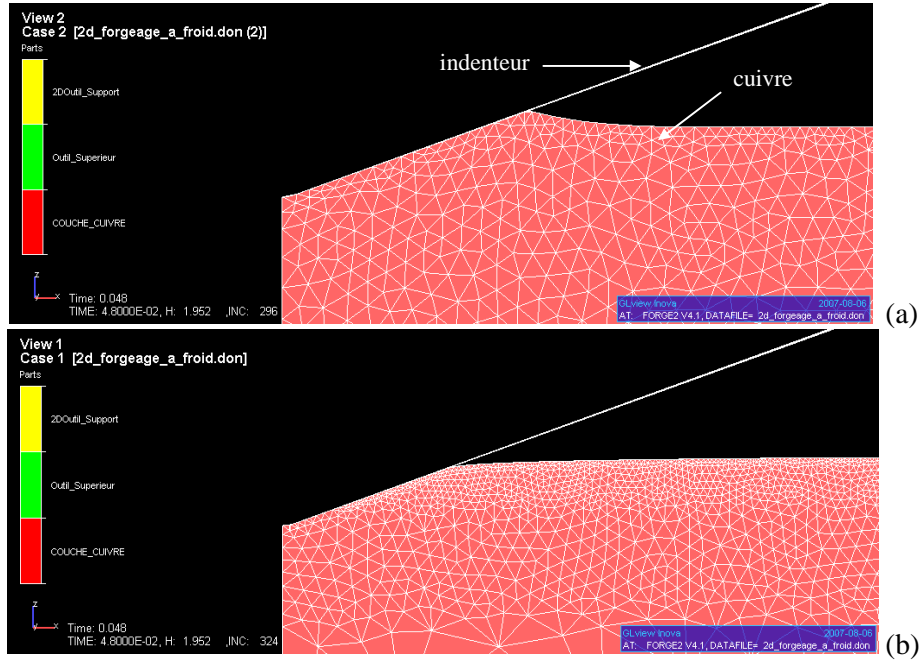


Figure 2.28 : Profil de la surface lors de l'indentation du cuivre (a) et de la silice (b)

Un calcul de décharge, à différentes profondeurs de pénétration, a été effectué afin de mesurer, comme dans le cas expérimental, la réponse élastique du matériau. L'indenteur est remonté à vitesse constante afin de mesurer la force en retour exercée par le matériau. La simulation de la décharge permet, entre autres, de calculer la raideur de contact S et donc la hauteur de contact $h_{c(O\&P)}$ à partir des équations 2.4 et 2.5 de la méthode Oliver et Pharr présentées dans la section 1.2. La courbe de décharge numérique est corrélée avec la loi puissance proposée par Oliver et Pharr (équation 2.7). La méthode pour déterminer les coefficients α et m de la loi puissance consiste à tracer $\log(P)$ en fonction de $\log(h-h_r)$ et de calculer les coefficients de corrélation de la droite :

$$\log(P) = \log \alpha + m \log(h - h_r) \quad \text{eq. 2.34}$$

La raideur de contact est ensuite obtenue en dérivant la courbe de décharge à $h = h_{max}$ selon l'équation 2.8. Il est important de remarquer que les résultats sont très sensibles, d'une part, à la hauteur résiduelle de contact h_r qui doit donc être déterminée avec précision, et d'autre part, à la partie de la courbe utilisée pour la corrélation avec la loi puissance. Dans cette partie, les calculs ont été effectués sur 10% de la courbe de décharge uniquement. Les points considérés sont donc compris entre P_{max} et $0,9P_{max}$. L'influence de ce paramètre sur la mesure de l'élasticité est discutée plus en détail dans le paragraphe 5.3.3 dédié à la mesure du module élastique.

Le facteur de forme $c_{(O\&P)} = h_{c(O\&P)} / h$ a été calculé sur les deux matériaux extrêmes, la silice et le cuivre, et pour deux pénétrations : 220 nm et 500 nm. Les valeurs ont été reportées sur la figure 2.27. On note que dans le cas de la silice, la méthode O&P donne des résultats tout à fait satisfaisants puisque les points SiO_2 (O&P) sont superposés avec la courbe du facteur de forme c mesuré directement sur le maillage. Cela confirme que dans le cas des matériaux dont l'index d'indentation est faible, les équations

d'Oliver et Pharr permettent d'évaluer avec une très bonne précision la hauteur de contact. Sur le cuivre, le facteur de forme mesuré avec la méthode O&P, nécessairement inférieur à 1, est de 0,98. La méthode O&P sous-estime donc la hauteur de contact d'environ 20 % par rapport aux valeurs mesurée sur le maillage, qui tiennent compte du bourrelet.

Les essais expérimentaux effectués sur la silice fondue peuvent être comparés avec les résultats de la simulation numérique sur la silice massive. Le facteur de forme déterminé expérimentalement c_{exp} est issu des équations O&P implémentées dans le logiciel du nanoindenteur. Sur l'appareillage, il existe deux manières de déterminer le facteur de forme : en calculant la hauteur de contact à partir de la raideur mesurée en continu (CSM) ou à partir de la raideur mesurée à la décharge, comme dans le cas de la simulation numérique. La figure 2.29 présente les courbes d'évolution du facteur de forme, mesuré en continu, pour 16 indents sur de la silice fondue. On note que les valeurs de c_{exp} se stabilisent progressivement à 0,7. Le calcul du facteur de forme à partir de la raideur mesurée à la décharge donne un résultat strictement identique. La valeur moyenne de c_{exp} est donc nettement plus faible que celle calculée numériquement à 0,81, ce qui confirme que la rhéologie introduite dans le modèle pour la silice (tableau 2.3) est différente de celle du matériau utilisé expérimentalement.

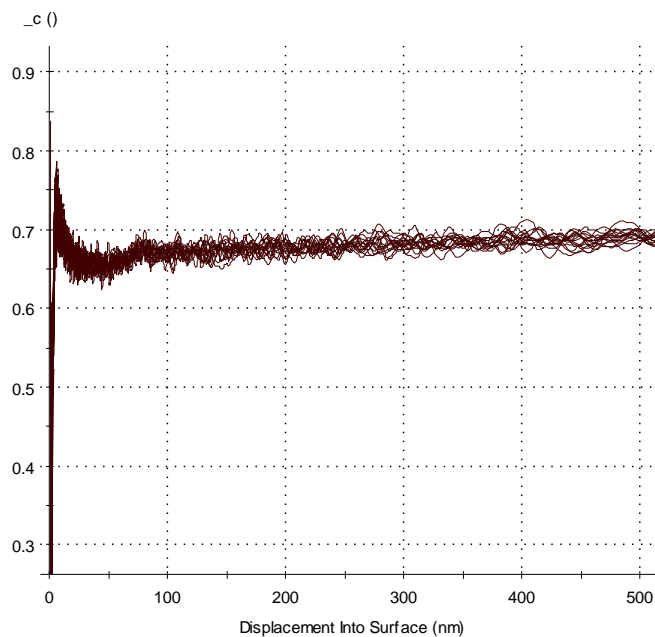


Figure 2.29 : Courbe expérimentale du facteur de forme c_{exp} obtenu sur un échantillon de silice fondue

5.3.2 Dureté

La dureté des trois matériaux calculée par simulation numérique, suivant l'équation 2.9, est présentée dans la figure 2.30. L'aire de contact $A(h_c)$ a été calculée à partir de la hauteur de contact réelle relevée sur le maillage. La dureté du cuivre, de la silice et du silicium se stabilise respectivement à 0,78 GPa, 6,34 GPa et 10,1 GPa. Comme constaté expérimentalement, l'effet du défaut de pointe se traduit par une chute brutale de la dureté pour les faibles pénétrations, si l'on écarte le cas du cuivre qui présente le pop-in,

phénomène évidemment inexistant en simulation numérique.

Nous avons également reporté sur le graphique la dureté du cuivre $H_{(O\&P)}$ calculée avec la hauteur de contact $h_{c(O\&P)}$ à 220 et 500 nm de pénétration. Comme on pouvait s'y attendre, ces valeurs sont plus élevées et s'établissent à 1,2 GPa, ce qui représente une erreur de près de 54 % par rapport à la valeur obtenue en tenant compte du bourrelet.

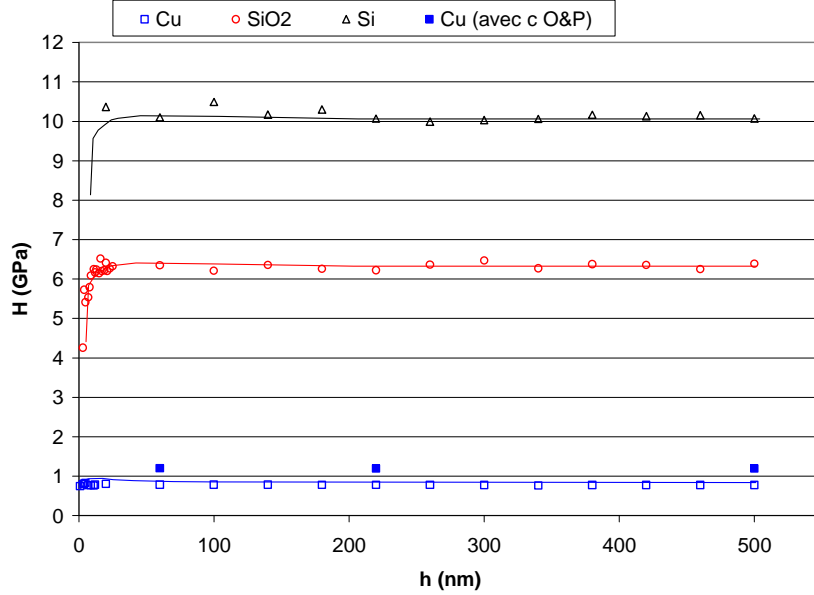


Figure 2.30 : Courbes de dureté obtenues par simulation numérique sur les trois matériaux massifs. Cu (avec c O&P) représente la dureté du cuivre $H_{(O\&P)}$ obtenue à partir de la hauteur de contact calculée avec la méthode O&P

Comme l'attestent les nombreuses études sur l'indentation élastoplastique, la dureté H peut être reliée à la contrainte d'écoulement σ_0 du matériau. Tabor (1951) fut le premier à établir une relation entre H et σ_0 dans le cas des métaux élastiques-parfaitement plastiques en établissant la relation $\sigma_0 = H/3$ présentée dans l'équation 2.33. Les travaux de Ramond-Angelelis (1998) ont démontré par la suite que la dureté réduite H^* définie comme le rapport entre la dureté et la contrainte d'écoulement :

$$H^* = \frac{H}{\sigma_0} \quad \text{eq. 2.35}$$

dépend en réalité de l'index d'indentation du matériau X . Le frottement entre l'indenteur et le matériau influe sensiblement sur les résultats, particulièrement dans le cas d'index d'indentation élevés. Le frottement introduit dans notre simulation, $\bar{m} = 5.10^{-2}$, peut être considéré comme négligeable et nous prendrons donc comme point de comparaison les valeurs pour $\bar{m} = 0$.

En reprenant les valeurs de σ_0 insérées dans notre modèle et les valeurs de dureté calculées, les résultats de nos simulations donnent donc une dureté réduite $H^* = 2,6$ pour le cuivre, $H^* = 2,1$ pour la silice et $H^* = 2,3$ pour le silicium. Ces résultats coïncident parfaitement avec ceux reportés par Ramond-Angelelis (1998) dans le cas d'un frottement nul.

Il faut cependant remarquer que la dureté mesurée expérimentalement H_{exp} sur la silice fondue est de 9 GPa (fig. 2.11). Le facteur de forme expérimental de 0,7 nous conduit, selon les travaux de Ramond-Angelelis (1998), à un index d'indentation $X \approx 3,65$, ce qui donne une dureté apparente $H^* = 1,51$. En considérant la dureté expérimentale $H_{exp} = 9$ GPa, on obtient alors une contrainte d'écoulement $\sigma_0 = 5,97$ GPa. Cette valeur est troublante puisqu'elle imposerait, d'après l'équation 30, un module réduit $E^* = 61$ GPa. Dans l'essai réel, l'élasticité supposée du diamant, négligée ici, réduit le E^* de la silice de 75 à 70 GPa environ, mais cela semble insuffisant pour expliquer les écarts constatés. Le comportement réel de la silice est probablement plus complexe qu'un comportement élastoplastique de type métal, présentant un phénomène de densification irréversible ayant pour effet probable de diminuer le facteur de forme mesuré (Perriot (2005)).

L'ensemble des résultats concernant le facteur de forme et la dureté calculés numériquement sont reportés dans le tableau 2.4 et comparés aux valeurs issues des travaux de Ramond-Angelelis (1998) et aux résultats expérimentaux. Dans l'ensemble, on constate un bon accord entre nos résultats et ceux des travaux précédents

	X	Ramond-Angelelis [98]		Valeurs calculées numériquement					Valeurs expérimentales	
		c	H*	c	H (GPa)	H*	$c_{(O\&P)}$	$H_{(O\&P)}$ (GPa)	c_{exp}	H_{exp} (GPa)
Cu	168,69	1,2	2,6	1,22	0,78	2,6	0,98	1,2	-	-
SiO ₂	9,03	0,82	2,2	0,81	6,34	2,1	0,81	6,34	0,7	9
Si	12,09	0,86	2,4	0,85	10,1	2,3	-	-	-	-

Tableau 2.4 : Comparaison des valeurs de c et H^* avec les travaux de Ramond-Angelelis (1998)

5.3.3 Module élastique

Les équations 2.10 et 2.11 proposées par Oliver et Pharr relient le module de Young du matériau indenté à la raideur de contact ou pente initiale de décharge S . Dans le cas de la simulation numérique, l'indenteur est parfaitement rigide et son module n'entre donc pas en compte dans le calcul. Le module réduit E^* du matériau (eq. 2.31) introduit dans le modèle, est donc lié à la raideur de contact par la relation :

$$E^* = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A(h_c)}} \quad \text{eq. 2.36}$$

la constante de correction β , prise à 1,034 pour un indenteur Berkovich (§ 1.2), est théoriquement égale à l'unité dans le cas de l'indentation élastique par un cône axisymétrique en l'absence de frottement et d'adhésion. Cependant, la plupart des auteurs s'accordent à dire que, même avec un indenteur de révolution, la valeur de β est légèrement supérieure à 1, mais n'excède pas 1,1 (Oliver et Pharr (2004)).

Les calculs de décharge à différentes profondeurs effectués sur le cuivre et la silice massifs ont

permis de calculer le module réduit apparent βE^* , dont les valeurs sont reportées dans le tableau 2.5. Les calculs ont été effectués avec l'aire de contact réelle, issue de la hauteur de contact h_c relevée sur le maillage.

Comme nous l'avons fait remarquer précédemment, les calculs sur la décharge sont très influencés par la partie de la courbe considérée pour la corrélation. Les valeurs présentées dans le tableau 2.5 ont été calculées sur 10 % de la courbe de décharge, comme dans la section 5.3.1. En effectuant la régression sur 90 % de la courbe, les valeurs de β ont été trouvées supérieures de 7,3 % en moyenne pour le cuivre et 2 % pour le SiO_2 . Cette constatation montre que la loi puissance proposée par O&P doit être utilisée sur la première partie de la courbe de décharge uniquement, sous peine de sur-estimer de manière significative la raideur de contact.

Les résultats du tableau 2.5 montrent que β prend des valeurs nettement supérieures aux valeurs théoriques, variant de 1,125 à 1,229 selon le matériau et la pénétration. De telles valeurs de β ont déjà été constatées par ailleurs et notamment lors des travaux de simulation numérique de Ramond-Angeleslis (1998). La difficulté de déterminer précisément la valeur de β , même par simulation numérique, était annoncée par Oliver et Pharr, dans leur publication de 2004, du fait de l'extrême sensibilité de ce paramètre à la qualité du maillage et à la précision du calcul. Les résultats des calculs mettent aussi en évidence une légère augmentation de βE^* avec la pénétration, de 8 % pour le cuivre et 6 % pour la silice entre 220 et 500 nm. En outre, à pénétration fixée, β est plus élevé sur le cuivre que sur la silice où le rayon de contact est 50 % plus faible. Or les modèles élastiques de contact, comme celui développé par Bec et al. (2006), montrent que le module apparent d'une couche mince déposée sur un substrat rigide (ce qui est le cas de notre pièce supportée par le socle rigide) croît linéairement en fonction du rapport entre le rayon de contact et l'épaisseur de la couche (qui est ici la hauteur de la pièce). L'augmentation de βE^* pourrait donc être due à l'effet de la hauteur de l'échantillon, effet qui n'avait pas pu être décelé sur les grandeurs relatives à la charge comme le facteur de forme ou la dureté.

	Données insérées dans le modèle		Valeurs calculées numériquement			
			$h_{\max} = 220 \text{ nm}$		$h_{\max} = 500 \text{ nm}$	
	E (GPa)	E^*	βE^*	β	βE^*	β
Cu	125	141,3	160,9	1,138	173,7	1,229
SiO_2	72	75,7	85,2	1,125	90,1	1,190

Tableau 2.5 : Modules apparents calculés en décharge à 220 et 500 nm de pénétration (calcul sur 10% de la courbe de décharge) et comparaison avec les données insérées dans le modèle.

Les résultats des simulations sur matériaux massifs ont permis de vérifier la validité de notre modèle numérique avant d'étudier le cas des systèmes bicouche. Les valeurs de facteur de forme et de dureté restent stables avec la pénétration, ce qui indique que les dimensions du modèle sont suffisantes pour s'affranchir des effets de bord lors de l'étude de ces paramètres. Cette conclusion doit être nuancée pour les calculs de décharge, car une augmentation du module réduit apparent βE^* avec la pénétration a été

constatée.

Les résultats concernant le facteur de forme et la dureté sont en parfait accord avec les travaux de Ramond-Angelelis (1998), au regard des paramètres rhéologiques insérés dans le modèle. Les valeurs de β obtenues par nos calculs sont toutefois nettement supérieures à la valeur courante de 1,034 utilisée en nanoindentation, pour des raisons qui restent en partie inexpliquées, mais qui tiennent sans doute à la hauteur de l'échantillon indenté, et à la précision des calculs de décharge probablement insuffisante.

En outre, les résultats sur matériaux massifs mettent clairement en évidence la différence de comportement entre le cuivre et les matériaux durs constituant le substrat. Ils montrent que dans le cas du cuivre, qui possède un index d'indentation très élevé, la méthode Oliver et Pharr sous-estime la hauteur de contact de l'ordre de 20 % par rapport à la valeur réelle, ce qui induit une sur-estimation de la dureté de 54 % environ.

5.4 Résultats sur couches minces de cuivre

5.4.1 Facteur de forme mesuré sur le maillage

La seconde partie de l'étude numérique a pour objectif d'analyser le comportement des couches de cuivre lors de l'indentation et de tenter d'expliquer les résultats présentés dans le paragraphe 4. Les systèmes étudiés expérimentalement sont très complexes, puisque constitués de cinq couches : Cu/ Ta/ TaN/ SiO₂/ Si. Cependant, comme nous l'avons déjà expliqué dans le paragraphe 4.1.1, les couches barrières Ta et TaN ont certainement une influence négligeable sur la réponse mécanique du système, leur épaisseur étant très faible par rapport celle des autres couches. Afin de simplifier au maximum le modèle numérique et de faciliter l'interprétation des résultats, nous avons choisi de représenter deux systèmes : une couche de cuivre de 500 nm déposée sur un substrat de silice (Cu/ SiO₂) et une couche de cuivre sur un substrat de silicium (Cu/ Si). La rhéologie utilisée pour ces matériaux est identique à celle du paragraphe précédent.

Les courbes d'évolution du facteur de forme pour les deux empilements Cu/ SiO₂ et Cu/ Si sont présentées dans la figure 2.31. En observant les valeurs relevées directement sur le maillage, nous pouvons constater que pour les deux systèmes bicouches, contrairement au cas des matériaux massifs, le facteur de forme augmente avec la pénétration. Les valeurs semblent rester stables jusqu'à une pénétration de 100 nm environ, puis augmentent continûment jusqu'à la pénétration maximale $h_{\max} = e$. Cet accroissement est dû au fait que la couche de cuivre est confinée entre l'indenteur et le substrat dur, ce qui a pour effet d'augmenter la hauteur relative du bourrelet au fur et à mesure de la pénétration. La courbe pointillée représente le facteur de forme du cuivre massif présenté dans la section précédente. On remarque que pour les faibles pénétrations, le facteur de forme du système Cu/ Si est très proche de celui du cuivre massif : $c = 1,22$. Ce résultat n'est pas étonnant puisque les propriétés élastiques du cuivre et du silicium insérées dans le modèle sont très proches. La présence du substrat n'influence donc pas le mode de déformation du cuivre pour les pénétrations inférieures à 100 nm. Par contre, la relative souplesse de la silice ($E = 72$ GPa) comparée au cuivre fait que le facteur de forme du système Cu/ SiO₂ est plus faible

que celui du cuivre massif dès le début de la pénétration. Les valeurs suivent ensuite la même évolution que le système Cu/ Si, mais toujours en restant plus faibles. Dans les deux cas, l'augmentation de c depuis 100 nm de pénétration jusqu'à $h_{\max} = e$ est de l'ordre de 5 %, ce qui est assez faible.

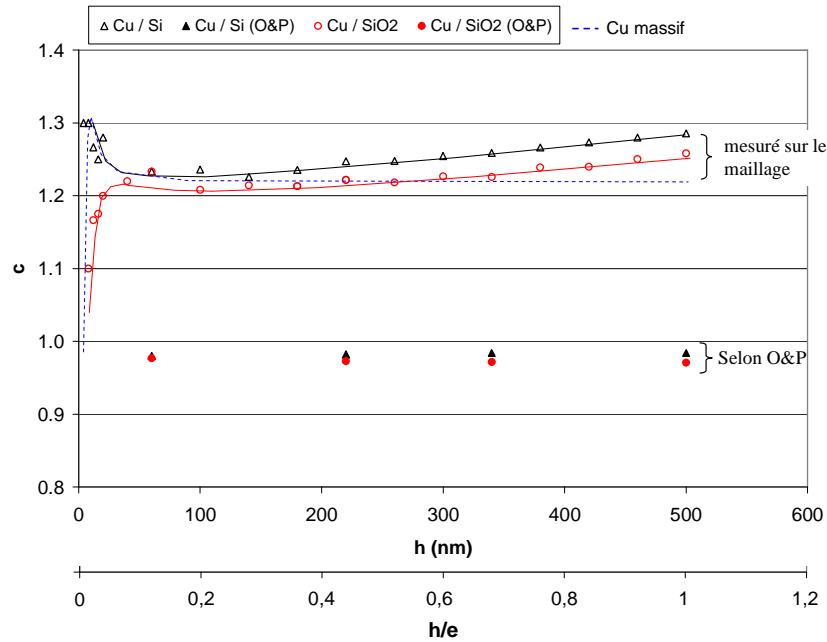


Figure 2.31 : Evolution du facteur de forme avec la pénétration pour les différents cas de figure. Comparaison entre la mesure directe sur le maillage et le calcul suivant les équations O&P

5.4.2 Facteur de forme suivant O&P

Comme dans le cas des matériaux massifs, des simulations de décharge à différentes profondeurs ont permis de calculer le facteur de forme $c_{O\&P}$ selon les équations d'Oliver et Pharr. Les décharges ont été effectuées à 60, 220, 340 et 500 nm de pénétration. Les points reportés sur la figure 2.31 permettent de situer les valeurs de $c_{O\&P}$ par rapport aux valeurs mesurées sur le maillage. On constate que les valeurs de $c_{O\&P}$ semblent, à première vue rester constantes aux alentours de 0,98 pour l'empilement Cu/ Si et 0,97 pour Cu/ SiO₂.

En observant ces résultats de plus près, comme présenté en figure 2.32, on constate deux évolutions distinctes : $c_{O\&P}$ augmente légèrement pour le système Cu/ Si et diminue légèrement pour l'empilement Cu/ SiO₂. Ces évolutions sont cependant très faibles puisque l'augmentation de $c_{O\&P}$ est de 0,3 % pour Cu/ Si et la diminution de 0,5 % pour Cu/ SiO₂, mais méritent d'être relevées. Le facteur de forme $c_{O\&P}$ du système Cu/ Si est très proche de celui du cuivre massif. Comme expliqué précédemment, cette similitude est due aux modules de Young très proches du cuivre et du silicium qui font que la raideur de contact S , utilisée pour calculer $h_{c(O\&P)}$, n'est que très peu influencée par le substrat de silicium. Le facteur de forme sur le cuivre massif présente une augmentation similaire à celle du système Cu/ Si, qui peut être directement reliée à la présence d'un léger effet de bord, comme suggéré dans la section précédente (augmentation de β avec la pénétration pour les matériaux massifs). Cet effet de bord pourrait également limiter la décroissance du facteur de forme pour l'empilement Cu/ SiO₂.

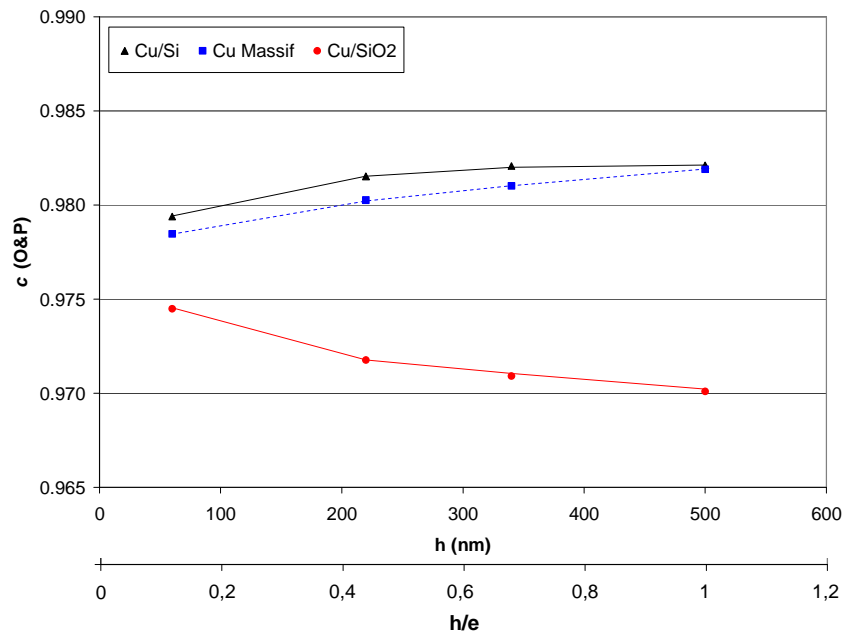


Figure 2.32 : Evolution du facteur de forme calculé avec les équations O&P pour les systèmes Cu/Si, Cu/SiO₂ et le cuivre massif.

La figure 2.33 présente un exemple de courbes du facteur de forme c_{exp} obtenues expérimentalement sur un échantillon de cuivre. L'évolution de c_{exp} est identique, quel que soit l'échantillon (A à C1). La valeur initiale se situe aux alentours de 0,975, puis le facteur de forme décroît quand la pénétration augmente, jusqu'à une valeur moyenne de 0,963 pour $h/e = 1$. Le comportement se rapproche donc de celui de l'empilement Cu/ SiO₂ étudié numériquement (fig. 2.32). Néanmoins, la diminution du facteur de forme est plus importante dans le cas expérimental (1,2 %) que dans le calcul numérique (0,5 %). Cette différence pourrait être due à l'effet de bord constaté précédemment qui tendrait à limiter la diminution de $c_{O\&P}$ dans le calcul numérique.

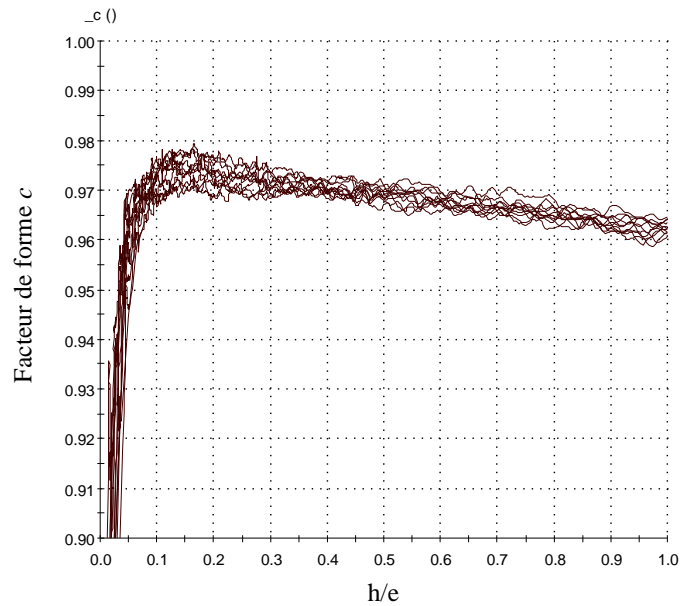


Figure 2.33 : Courbes expérimentales du facteur de forme obtenu par CSM sur l'échantillon A

Les calculs par éléments finis montrent que dans le cas des couches de cuivre sur substrat dur, le confinement de la matière entre l'indenteur et le substrat fait croître de manière significative le facteur de forme au cours de la pénétration. La méthode Oliver et Pharr, en plus de sous-estimer fortement la valeur nominale du facteur de forme, ne permet pas de prévoir son évolution. Le calcul numérique sur l'empilement Cu/ SiO₂ ainsi que les résultats expérimentaux montrent que les formules O&P prévoient même un comportement opposé, soit une diminution du facteur de forme quand la pénétration augmente. Ce comportement sera probablement observé lorsque le module de Young du substrat est plus faible que celui de la couche mince.

5.4.3 Dureté

Les divergences entre le modèle O&P et la hauteur de contact réelle ont des répercussions directes sur la mesure de la dureté. Les courbes de la figure 2.34 montrent l'évolution de la dureté au cours de la pénétration pour les deux systèmes bicouche suivant les deux approches. En utilisant la hauteur de contact réelle, relevée sur le maillage, on constate que, pour les deux empilements Cu/ SiO₂ et Cu/ Si, la dureté calculée reste constante avec la pénétration, à une valeur moyenne de 0,78 GPa. On retrouve donc précisément la dureté du cuivre calculée sur l'échantillon massif (cf. §5.3.2). Ce résultat montre que la dureté de la couche mince de cuivre peut être déterminée indépendamment du substrat à condition de connaître l'aire de contact réelle entre l'indenteur et le matériau.

Par contre, en calculant la dureté $H_{(O\&P)}$ à partir de la hauteur de contact issue des équations d'Oliver et Pharr, on observe, comme prévu, une nette augmentation des valeurs au cours de la pénétration. Cette augmentation est la conséquence directe de la non prise en compte de l'augmentation du facteur de forme durant la pénétration. L'augmentation de la dureté $H_{(O\&P)}$ entre le début de la pénétration et la pénétration relative $h/e = 1$ est de 16 % pour l'empilement Cu/ SiO₂ et 13 % pour l'empilement Cu/ Si. Comme

nous l'avons observé sur le facteur de forme, les valeurs initiales de dureté sont quasiment identiques pour l'empilement Cu/ Si et le cuivre massif.

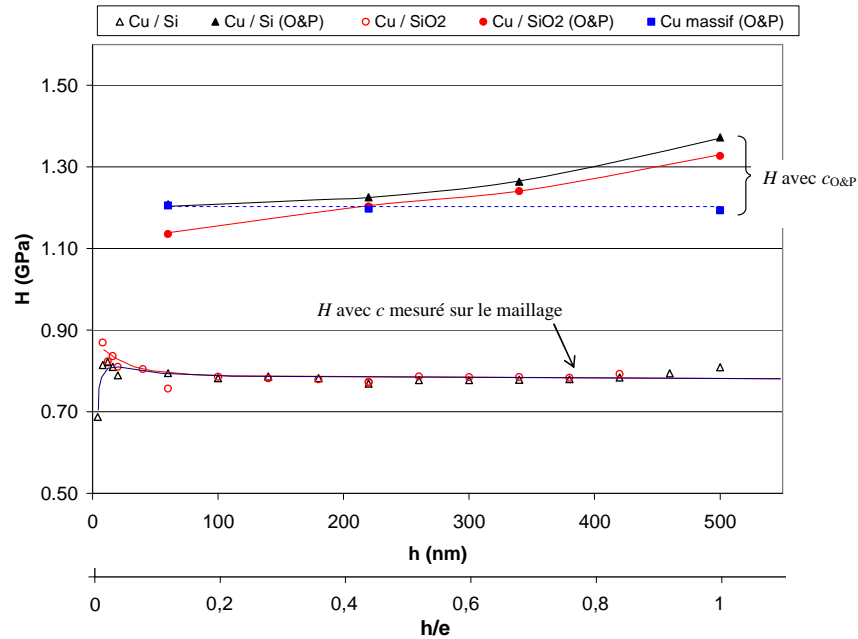


Figure 2.34 : Courbes de dureté obtenues sur les systèmes Cu/Si, Cu/SiO₂. Comparaison des valeurs obtenues avec la hauteur de contact réelle et avec la hauteur de contact selon les formules O&P

Les courbes présentées dans les figures 2.20 et 2.21 montrent que la dureté expérimentale augmente en réalité de manière beaucoup plus importante que dans le cas des simulations numériques. L'augmentation la plus faible est de 63 % pour l'échantillon A et atteint plus de 165 % pour l'échantillon C (tableau 2.6) ce qui représente une différence importante avec la simulation numérique. La croissance du bourrelet ne suffit donc pas à expliquer l'augmentation de la dureté dans le cuivre. Nous verrons dans le paragraphe 5.5 qu'une forte capacité d'écrouissage du cuivre, associée au confinement de la couche entre l'indenteur et le substrat peut être à l'origine de cette forte croissance des valeurs de dureté.

Echantillon	$H_{moy} (GPa) \text{ } 30\text{-}80 \text{ nm}$	ΔH_{moy}
A	1,15	63 %
B	1,07	66 %
C	0,8	165 %
B1	1,0	75 %
C1	0,8	150 %

Tableau 2.6 : Elévation moyenne de la dureté entre 0 et 600 nm constatée dans le cas expérimental (complément du tableau 2.2)

5.4.4 Module

Les figures 2.35 et 2.36 présentent les courbes du module réduit apparent βE^* calculé par simulation numérique. On retrouve sur ces graphiques les valeurs présentées dans le tableau 2.5 pour le cuivre et la silice massifs. Les calculs ont été effectués soit avec l'aire de contact réelle relevée sur le maillage (fig. 2.35), soit avec l'aire de contact issue des équations O&P (fig. 2.36). Dans les deux cas, l'évolution du module avec la pénétration est comparable à celle du facteur de forme : βE^* augmente pour le système Cu/ Si et diminue pour l'empilement Cu/ SiO₂ du fait du module plus faible de la silice par rapport à celui du cuivre. Comme prévu, les valeurs sont plus élevées quand les calculs sont effectués avec l'aire de contact issue de l'analyse O&P et on peut observer qu'elles croissent légèrement plus rapidement (sauf pour le cas de la silice massive). L'effet est cependant beaucoup moins spectaculaire que pour la dureté.

L'évolution du module dans le cas expérimental (fig. 2.22 et 2.23) se situe entre celle de l'empilement Cu/ SiO₂ et celle de l'empilement Cu/ Si, hormis pour les pénétrations inférieures à 100 nm où le module expérimental est beaucoup plus faible. Cependant la comparaison est difficile du fait de l'incertitude sur les valeurs de module insérées dans le modèle et sur le coefficient β .

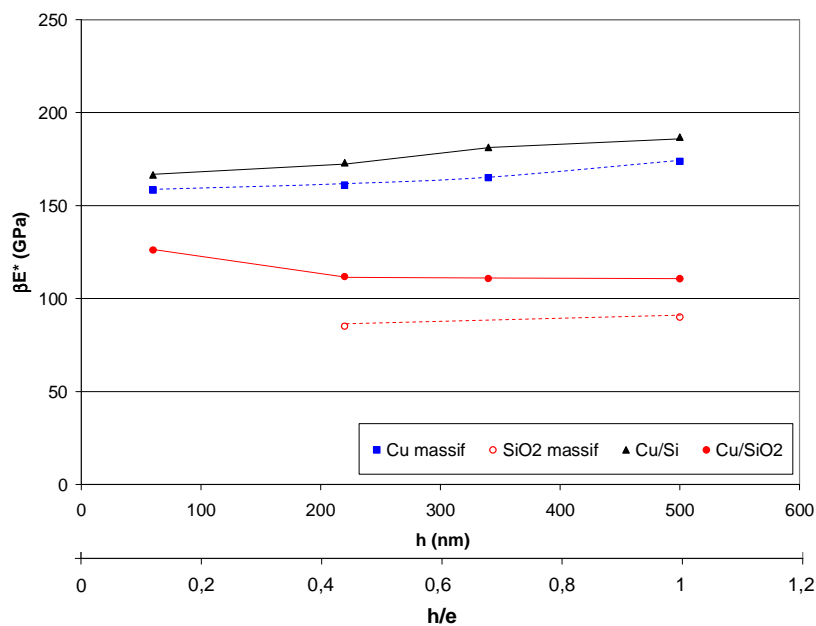


Figure 2.35 : Evolution du module réduit apparent βE^* pour les systèmes Cu/ Si et Cu/ SiO₂ et les matériaux massifs (aire de contact réelle)

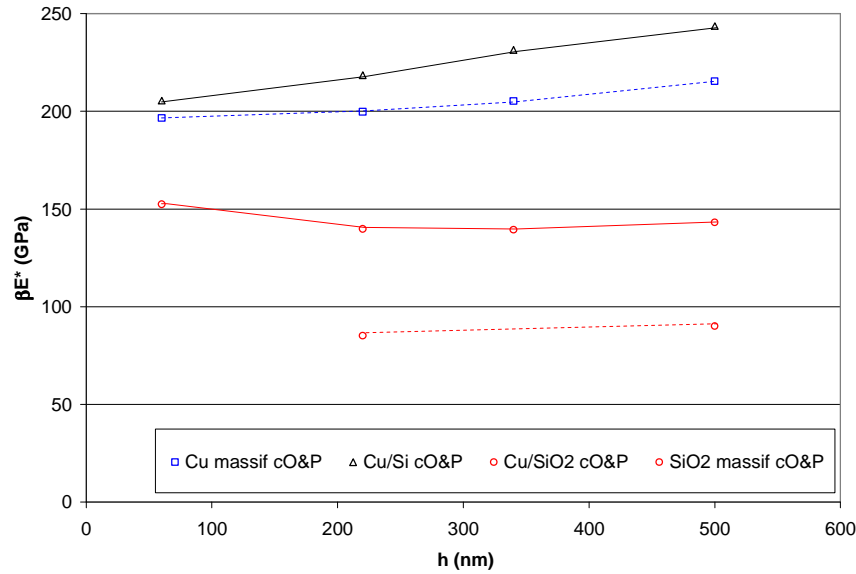


Figure 2.36 : Evolution du module réduit apparent βE^* pour les systèmes Cu/ Si et Cu/ SiO2 et les matériaux massifs (aire de contact issue des équations O&P))

5.5 Influence de l'érouissage

Lors de l'essai d'indentation sur une couche mince, le confinement de la couche entre l'indenteur et le substrat, beaucoup plus durs, fait que la déformation du matériau augmente avec la pénétration. Cet effet peut être visualisé sur les cartes de déformation à la pénétration maximale ($h/e = 1$) présentées en figure 2.37. Les franges correspondent aux valeurs moyennes de la déformation plastique dans chaque élément, du bleu pour les valeurs les plus faibles au rouge pour les plus élevées. On constate clairement que la déformation du cuivre déposé sur le silicium est beaucoup plus élevée que celle du cuivre massif. Pour les faibles pénétrations ($h/e < 0,5$), la différence entre les deux échantillons est insignifiante.

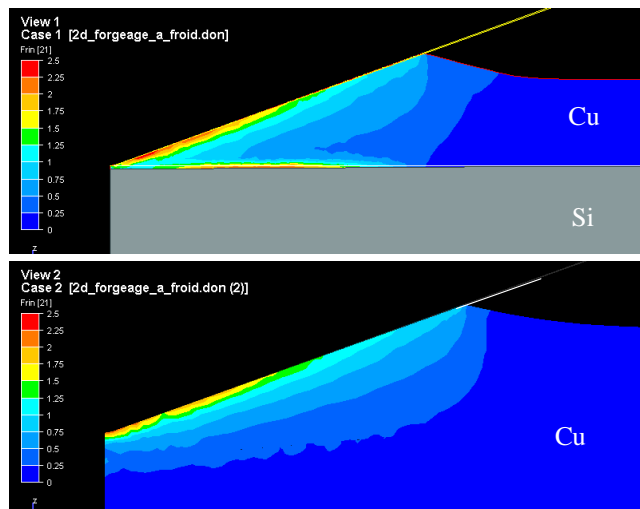


Figure 2.37 : Cartographie des déformations généralisées à la pénétration maximale ($h = 500$ nm) pour l'empilement Cu/Si et le cuivre massif

En supposant que le cuivre soit écrouissable, c'est-à-dire que sa contrainte d'écoulement augmente avec la déformation, il est probable que la dureté mesurée sur les couches minces augmente au cours de l'indentation. La forte augmentation de la dureté constatée expérimentalement pourrait donc être due à une capacité d'écrouissage du cuivre, qui se manifesterait aussi bien à l'état brut qu'à l'état recuit. On peut aussi observer que l'élévation de la dureté expérimentale est d'autant plus élevée que le matériau est plus recuit (tableau 2.6) ; or le recuit, sur les métaux à l'état massif, a tendance à augmenter la capacité d'écrouissage du matériau, ce qui semble confirmer cette hypothèse (Tabor (1951)).

Pour vérifier l'effet de l'écrouissage sur les résultats de nanoindentation, nous avons choisi de représenter le cuivre avec une loi puissance de type Hollomon:

$$\sigma_0 = B\bar{\epsilon}^n \quad \text{eq. 2.37}$$

n étant l'indice d'écrouissage, B la consistance et $\bar{\epsilon}$ la déformation plastique généralisée.

Afin de pouvoir comparer les résultats avec le cas sans écrouissage, il faut conserver la valeur nominale de la contrainte d'écoulement déterminée à partir des essais d'indentation expérimentaux $\sigma_0 \approx H/3 = 0,3 \text{ GPa}$. Pour tenir compte de l'écrouissage dans les essais d'indentation il convient de prendre une déformation sous l'indenteur de l'ordre de 9 % (Tabor (1951)). L'équation 2.37 devient alors :

$$\sigma_0 = B(0,09)^n = 0,3 \text{ GPa} \quad \text{eq. 2.38}$$

Pour déterminer les coefficients n et B il faudrait une seconde relation, qui peut être obtenue, par exemple, en réalisant des indentations avec une pointe de type « cube corner » qui génère une déformation plastique plus grande (Bucaille et al. (2003)). Ces essais n'ayant pu être réalisés, nous avons choisi arbitrairement un indice d'écrouissage élevé $n = 0,5$, ce qui donne $B = 1 \text{ GPa}$. Cet indice correspond à un cuivre massif recuit (Montheillet (1996)). Les paramètres du cuivre écrouissable et non écrouissable sont présentés dans le tableau 2.7.

	$E \text{ (GPa)}$	ν	n	$B \text{ (GPa)}$	$E^* = \frac{E}{1-\nu^2}$	$X = \frac{E^*}{\sigma_0 \tan \theta}$
Cu non écrouissable	125	0,34	0	0,3 (0,294)	141,3	168,69
Cu écrouissable	125	0,34	0,5	1,0 (0,98)	141,3	
Silicium (Si)	140	0,24	0	4,4	148,6	12,09

Tableau 2.7 : Rhéologie utilisée dans la simulation numérique avec les paramètres d'écrouissage du cuivre

Les calculs avec le cuivre écrouissable ont été effectués pour le matériau massif ainsi que pour l'empilement Cu/ Si. Les résultats sont présentés dans la figure 2.38 et comparés au cas du cuivre non écrouissable. Toutes les données proviennent d'une mesure directe de la hauteur de contact sur le maillage. Conformément à nos attentes, le facteur de forme sur le cuivre massif écrouissable est beaucoup plus faible (0,9) que sur le cuivre massif non écrouissable (1,22), le matériau apparaissant plus dur lorsqu'il

s'écrouit. Le cuivre écrouissable ne forme donc pas de bourrelet lors de l'indentation. Les valeurs restent bien constantes au cours de la pénétration puisque l'indentation par un cône de révolution provoque un champ de déformation homothétique et donc une déformation moyenne constante au cours de la pénétration.

Le calcul sur l'empilement Cu/ Si révèle une forte croissance du facteur de forme qui passe d'une valeur de 0,9 au début de la pénétration à 1,14 à la pénétration maximale. Cette évolution résulte du durcissement progressif de la couche confinée entre l'indenteur et le silicium, confirmant l'hypothèse émise dans le paragraphe précédent.

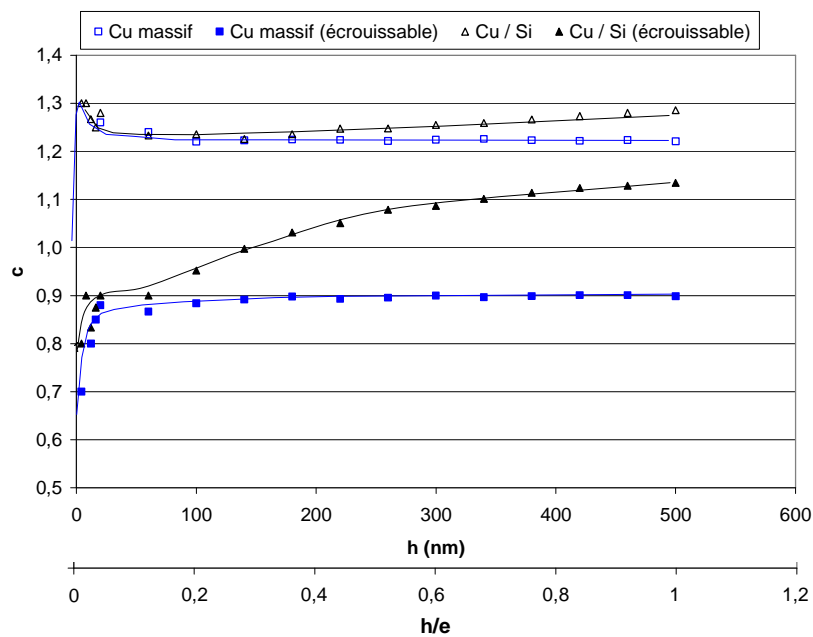


Figure 2.38 : Evolution du facteur de forme sur les couches de cuivre et le cuivre massif avec et sans écrouissage (hauteur de contact relevée sur le maillage)

L'effet de l'écrouissage sur les valeurs de dureté est présenté dans la figure 2.39. Tout d'abord, nous noterons que l'écrouissage n'a pas d'influence sur la dureté des échantillons massifs ; ce résultat est attendu puisque nous nous sommes basés sur une contrainte d'écoulement effective identique pour les deux matériaux. L'empilement Cu/ Si sans écrouissage présente aussi une dureté identique (0,78 GPa) aux deux cas précédents comme constaté dans le paragraphe 5.4.3. Quant au cas de l'empilement Cu/ Si avec écrouissage, il montre une élévation spectaculaire de la dureté au cours de la pénétration, de 0,8 GPa à 1,94 GPa, soit une évolution de 143 %. Ce durcissement est donc comparable à celui observé expérimentalement sur l'échantillon C ayant subi le recuit à la plus haute température (165 %).

Même s'il est difficile de connaître le comportement réel des couches de cuivre, ces derniers résultats permettent d'affirmer que la croissance des valeurs de dureté observée sur les courbes expérimentales tient en grande partie à l'écrouissage de la couche mince. La capacité d'écrouissage du cuivre augmente avec la température de recuit ce qui explique les différences constatées entre les trois échantillons A, B et C (tableau 2.6).

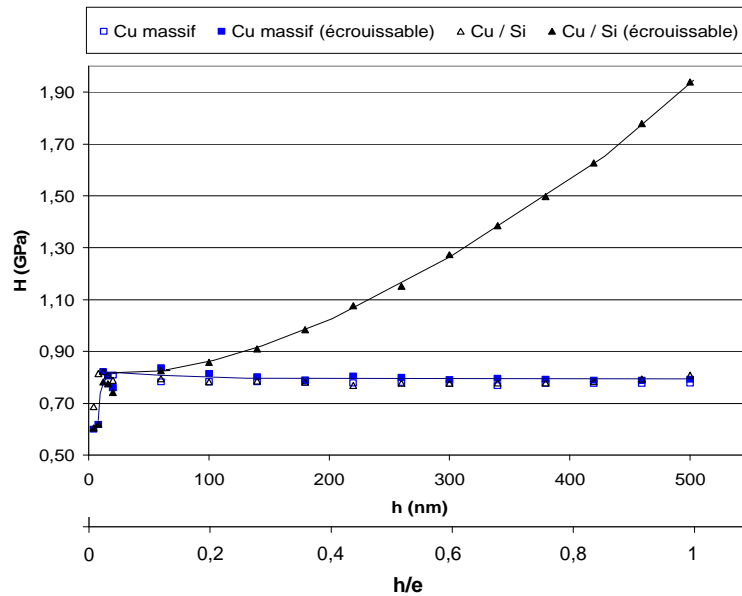


Figure 2.39 : Evolution de la dureté sur les couches de cuivre et le cuivre massif avec et sans écrouissage (hauteur de contact relevée sur le maillage)

6. Conclusions

La caractérisation des propriétés mécaniques d'une couche mince par nanoindentation est un exercice difficile et il convient de rester très critique face aux valeurs de module et de dureté mesurées. Aux incertitudes de mesure, aux défauts de forme de la pointe et aux irrégularités de surface, s'ajoute une difficulté d'interprétation nécessitant inéluctablement l'emploi de la simulation numérique.

Comme en témoigne ce chapitre, l'utilisation généralisée des équations proposées par Oliver et Pharr peut conduire, en particulier sur les couches minces, à des erreurs importantes. Les calculs par simulation numérique ont démontré que, sur le cuivre massif parfaitement plastique, les équations O&P aboutissent à une sous-estimation de la hauteur de contact de l'ordre de 20 %, conduisant à surestimer de 54 % les valeurs de dureté. Lorsque le cuivre est déposé en couche mince, sur un substrat dur, la croissance du bourrelet provoque, en plus de l'erreur initiale de 54 %, une élévation des valeurs de dureté au cours de la pénétration, de 13 à 16 % selon le matériau choisi comme substrat. Cette évolution reste néanmoins faible comparée à celle des courbes expérimentales qui font apparaître une croissance de la dureté allant jusqu'à 165 %. Ainsi, le rôle de l'écrouissage de la couche de cuivre dans ce problème pourrait être prépondérant, comme l'attestent les derniers calculs. L'introduction d'un indice d'écrouissage élevé ($n = 0,5$) de la couche de cuivre aboutit à une croissance drastique de la dureté tout à fait comparable avec le cas expérimental pour l'échantillon C.

Concernant la mesure des propriétés élastiques, les calculs ont démontré la nécessité de calculer la raideur de contact à partir d'une faible portion (10 %) de la courbe de décharge uniquement, sous peine de surestimer de manière significative la raideur. Comme l'attestent aussi d'autres travaux, les valeurs du coefficient β obtenues par simulation numérique sont nettement plus élevées (1,125 à 1,229 selon le

matériau et la pénétration) comparées aux valeurs communément admises de 1,034. La croissance de ces valeurs avec la pénétration a également mis en évidence une légère influence des conditions aux limites de notre modèle.

Références bibliographiques

Bec (2006)

S. Bec, A. Tonck, J.L. Loubet, « A simple guide to determine elastic properties of films on substrate from nanoindentation experiments », *Phil. Mag.* 86 (33/35) (2006) 5347-5358, Special Issue: Instrumented Indentation Testing in Materials Research and Development.

Bucaille (2001)

J.L. Bucaille, « Simulation numérique de l'indentation et de la rayure des verres organiques », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001.

Bucaille (2003)

J.L. Bucaille, S. Stauss, E. Felder, J. Michler, « Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters », *Acta Mater.* 51 (2003) 1663-1678

Felder (2006)

E. Felder, C. Ramond-Engel, « Mechanical analysis of indentation experiments with a conical indenter », *Phil. Mag.* 86 (33/35) (2006) 5153-5767, Special Issue: Instrumented Indentation Testing in Materials Research and Development.

Doerner (1986)

M.F. Doerner, W.D. Nix, « A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments », *J. Mater. Res.* 1(4) (1986) 601-609.

Gouldstone (2000)

A. Gouldstone, H.J. Koh, K.Y. Zeng, A.E. Giannakopoulos, S. Suresh, « Discrete and continuous deformation during nanoindentation of thin films », *Acta Mater.* 48 (2000) 2277-2295.

Laval (1995)

P. Laval, « Etude théorique et expérimentale de l'indentation des matériaux élastoplastiques homogènes ou revêtus – Application à la mesure de la rhéologie et à l'adhérence des films minces », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1995.

Lebouvier (1987)

D. Lebouvier, « L'essai de dureté sur les matériaux revêtus, approche théorique en plasticité et étude expérimentale », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1987.

Loubet (1984)

J.L. Loubet, J.M. Georges, O. Marchesini, G. Meille, « Vickers indentation curves of magnesium oxide (MgO) », *J. Tribology*, 106 (1984) 43-48

Montheillet (1996)

F. Montheillet, « Métallurgie en mise en forme », Techniques de l'Ingénieur, Paris, 1996

Oliver (1986)

W.C. Oliver, R. Hutchings, J.B. Pethica ; ASTM STP 889, édité par P.J. Blau and B.R. Lawn (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1986) 90-108.

Oliver (1992)

W.C. Oliver, G.M. Pharr, « An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments », *J. Mater. Res.* 7(6) (1992) 1564-1583.

Oliver (2004)

W.C. Oliver, G.M. Pharr, « Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation. Advances in understanding and refinement methodology », *J. Mater. Res.* 19(1) (2004) 3-20.

Perriot (2005)

A. Perriot, « Nanoindentation de couches minces déposées sur substrat de verre de silice », Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 2005.

Ramond-Angelelis (1998)

C. Ramond-Angelelis, « Analyse mécanique des essais d'indentation sur matériaux élasto-plastiques homogènes ou multi-couches – application à la caractérisation de la rhéologie et de la tenue mécanique des films minces », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1998

Sneddon (1965)

I.N. Sneddon. « The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile », *Int. J. Eng. Sci.* 3 (1965) 47-57.

Suresh (1999)

S. Suresh, T.G. Nieh, B.W. Choi, « Nano-indentation of copper thin films on silicon substrates », *Scripta Mater.* 41(9) (1999) 951–957.

Tabor (1951)

D. Tabor, « The hardness of metals », Clarendon Press, Oxford, 1951.

Sources Internet

[01] : <http://www.lti.lu>

[02] : <http://www.mtsnano.com> (Oct 2007)

[03] : Transvalor computer codes « FORGE » : <http://www.transvalor.com> (Oct 2007)

***Chapitre III. Mesure de l'adhérence des couches de cuivre par
nanoindentation sur coupe ou « Cross-Sectional Nanoindentation »
(CSN)***

1. Introduction.....	89
1.1 Principe et historique de l'essai de nanoindentation sur coupe	89
1.2 Problématique scientifique et échantillons étudiés	93
2. Procédure expérimentale appliquée aux couches de cuivre.....	94
2.1 Préparation des échantillons.....	94
2.2 Positionnement de l'indenteur et contrôle de la pénétration.....	95
3. Résultats expérimentaux	100
3.1 Etude de différents recuits de la couche Cu sur substrat plan.....	100
3.1.1 <i>Caractérisation de l'adhérence par le rapport géométrique $(a-b)/u_f$</i>	100
3.1.2 <i>Localisation de la rupture</i>	102
3.2 Application aux structures gravées	103
4. Modélisation numérique de l'essai de CSN	106
4.1 Objectifs de la simulation numérique	106
4.2 Description du modèle	107
4.2.1 <i>Géométrie</i>	107
4.2.2 <i>Maillage et rhéologie de la couche de cuivre</i>	109
4.3 Calcul de l'énergie de déformation	109
4.4 Comparaison du profil du blister et influence de l'écrouissage.....	111
5. Conclusion	113

1. Introduction

1.1 Principe et historique de l'essai de nanoindentation sur coupe

L'essai de nanoindentation sur coupe ou « Cross-Sectional Nanoindentation » (CSN) a été présenté pour la première fois par Sánchez et al. en 1999. Le principe consiste à réaliser l'indentation sur une coupe transversale, à quelques micromètres de l'interface étudiée, afin de provoquer le détachement d'un fragment de silicium (nommé « coin ») et le délaminage du revêtement sous forme de cloque ou « blister » (fig. 3.1). La réussite de l'essai repose donc en grande partie sur la fragilité du substrat, qui est nécessaire pour initier la fissure, qui se propage ensuite le long de l'interface. La pointe Berkovich doit être positionnée avec une face parallèle à l'interface, et à une distance d comprise entre 5 et 10 μm . L'importance du positionnement de l'indenteur sera discutée plus en détails dans la section 2.2.

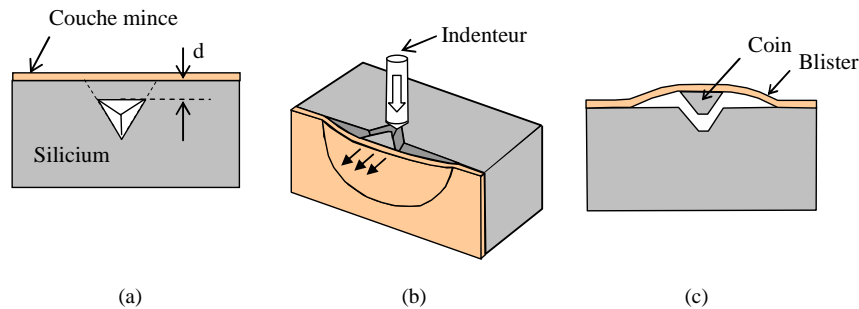


Figure 3.1 : Schéma de principe de l'essai de CSN. (a) Positionnement de l'indenteur, (b) délaminage du revêtement, (c) vue en coupe de la zone délaminée

L'essai de CSN a été initialement conçu pour mesurer l'adhérence de couches dures de type SiN et SiO₂. Comme la déformation de ces matériaux est purement élastique au cours de l'essai, il est possible de calculer le taux critique de restitution d'énergie G_c , et donc de quantifier l'adhérence du revêtement, de manière analytique. Le taux de restitution d'énergie G correspond, par définition, à la variation d'énergie mécanique du système lorsque l'aire de la fissure augmente d'une unité. Dans le cas présent, l'énergie est principalement stockée dans le revêtement sous forme d'énergie élastique. Sánchez et al. (1999) ont proposé un modèle géométrique simple pour calculer l'énergie élastique U emmagasinée dans le blister : ce dernier est assimilé à un demi-disque circulaire de rayon a , encastré sur sa périphérie, et rigidifié en son centre par un cylindre de rayon b (fig. 3.2 a et b). Les dimensions a et b sont mesurées au MEB et correspondent au rayon du blister et à celui du coin de silicium. Le disque est soumis à une flexion en imposant au coin un déplacement d'amplitude u_0 , déterminée à partir de la pénétration maximale de l'indenteur h_{max} enregistrée au cours de l'essai. En considérant que le coin glisse librement sur l'indenteur (fig. 3.2c) et connaissant l'angle d'inclinaison de la face du Berkovich (65,3°), il est en effet possible de calculer le déplacement maximal du revêtement par la relation suivante :

$$u_0 = (h_{\max} - \delta_p) \tan(65,3) \quad \text{eq. 3.1}$$

δ_p représente la déformation plastique du substrat de silicium au moment de la rupture, qui ne participe pas, selon les auteurs, au délaminage du revêtement. Après avoir calculé U par les équations de l'élasticité, on peut alors obtenir G_c par la relation :

$$G_c = - \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{u_0} \quad \text{eq. 3.2}$$

A étant l'aire totale de la zone délaminée.

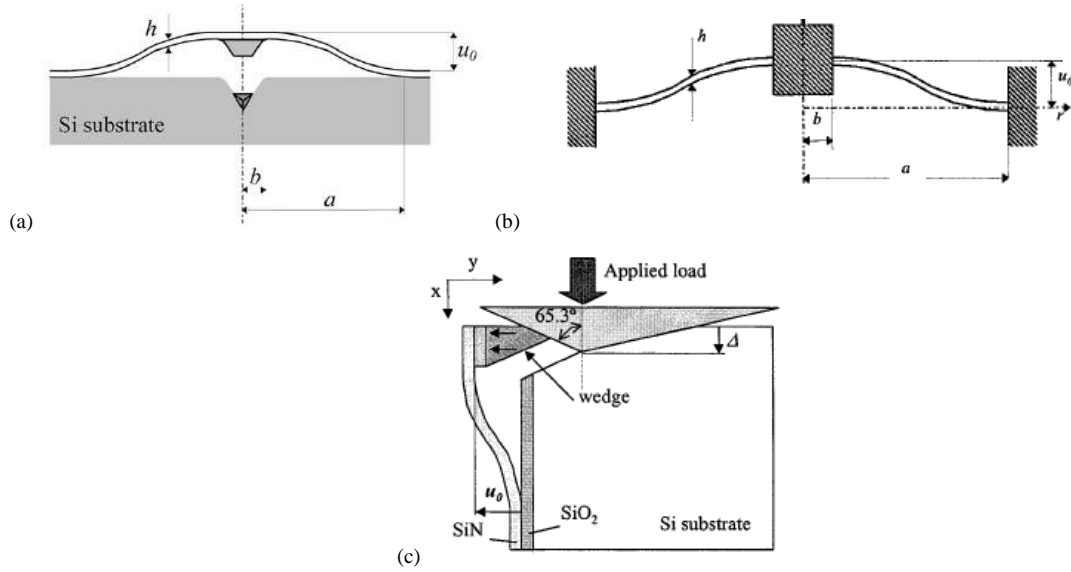


Figure 3.2 : (a) Schéma de la déformation du revêtement lors d'un essai de CSN. (b) Modèle utilisé pour le calcul de G_c dans le cas d'un revêtement élastique. (c) Calcul du déplacement maximal u_0 du coin de silicium (Sánchez et al. (1999))

L'application de l'essai de CSN aux couches de cuivre ne permet plus de calculer G_c de manière analytique. Comme on peut le voir sur le cliché MEB de la figure 3.3, le revêtement présente une déformation résiduelle très importante (déplacement résiduel du coin u_f) après le retrait de l'indenteur, témoin d'une déformation plastique généralisée. Cette dissipation d'énergie plastique doit être prise en compte dans le bilan énergétique et le calcul de l'adhérence requiert alors une modélisation par éléments finis. Elizalde et al. (2003) utilisent un modèle axisymétrique en deux dimensions, considérant toujours le blister comme étant semi-circulaire. La géométrie se résume à une poutre d'épaisseur e égale à celle du revêtement, dont l'une des extrémités est encastrée, et l'autre soumise à un déplacement u sur une longueur b (fig. 3.4a). Pour simuler la propagation de la fissure, les auteurs décomposent le calcul en N étapes, libérant progressivement les nœuds de l'interface (dans ces travaux, N a été arbitrairement fixé à 20). La longueur délaminée varie linéairement de $x = 0$ à $x = (a-b)$. Le déplacement appliqué au coin suit également une loi linéaire, décrite dans la figure 3.4b. Le déplacement maximal u_0 est choisi de façon à obtenir, après déchargement, un déplacement résiduel u_f identique à celui mesuré au MEB. L'adhérence du revêtement T_i est évaluée en calculant l'énergie totale de déformation du film ΔU (énergie élastique et

plastique) rapportée à l'aire délaminée ΔA :

$$T_i = \frac{\Delta U}{\Delta A} \quad \text{eq. 3.3}$$

Cette méthode semble donner de bons résultats, les valeurs de T_i calculées sur différents revêtements de cuivre étant reproductibles et comparables à 95 % aux valeurs de G_c obtenues par flexion quatre points sur les mêmes échantillons.

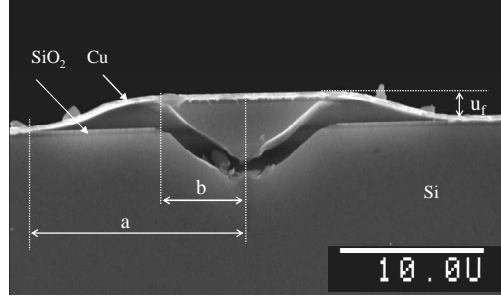


Figure 3.3 : Observation au MEB d'un essai de CSN sur une couche de cuivre de 0,5 μm et dimensions utilisées pour le calcul de l'adhérence

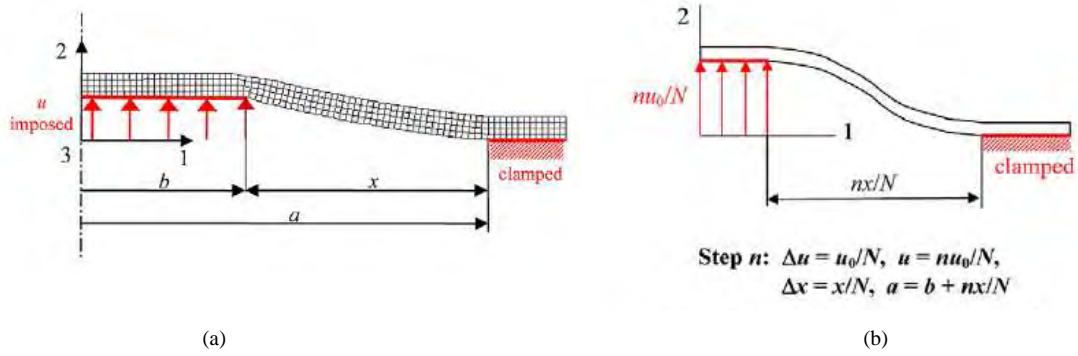


Figure 3.4 : (a) Modèle numérique utilisé par Elizalde et al. (2003) pour calculer l'énergie totale de déformation du revêtement dans le cas d'un essai de CSN appliqué aux couches métalliques. (b) Décomposition du calcul en N étapes

Néanmoins, comme le notent Elizalde et al., il est clair que T_i n'est pas une énergie d'adhérence à proprement parler, l'énergie plastique étant dépensée pour déformer le revêtement et non pas uniquement pour séparer les deux matériaux. Les auteurs réalisent alors un second type de calcul, en décomposant en deux étapes distinctes la phase de déplacement du coin ($\Delta u = u_0/N$) et la phase de libération des nœuds de l'interface ($\Delta x = x/N$). Cette méthode permet de simuler la relaxation du revêtement après chaque extension de la longueur délaminée (fig. 3.5). Il est alors possible de calculer la variation d'énergie élastique ΔU_e et plastique ΔU_p durant cette phase de relaxation, et d'obtenir un taux de restitution d'énergie G_c tel que :

$$G_c = -\frac{\Delta U_e + \Delta U_p}{\Delta A} \quad \text{eq. 3.4}$$

Les valeurs de G_c obtenues sont inférieures d'un ordre de grandeur environ aux valeurs mesurées par

l'essai de flexion quatre points. Cette différence peut être expliquée par le fait que l'essai de flexion quatre point génère également une déformation plastique généralisée du revêtement de cuivre, et l'inclut donc dans le calcul de G_c , comme dans le cas du calcul de T_i (eq. 3.3).

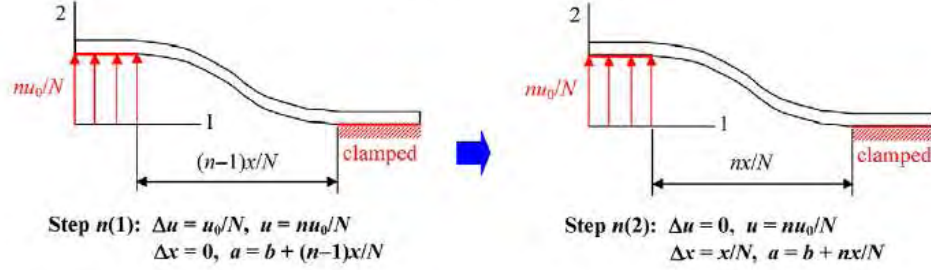


Figure 3.5 : Etape de relaxation pour le calcul de G_c (Elizalde et al. (2003)).

Les modèles proposés par Elizalde et al. (2003) soulèvent donc plusieurs questions. Premièrement, il est probable que la déformation du revêtement, et donc les résultats du calcul, dépendent étroitement du nombre d'étapes N choisies pour simuler la propagation de la fissure. Un nombre d'étapes faible tend à diminuer la déformation de la couche puisque celle-ci est libérée sur un nombre plus important de nœuds pour chaque incrément de déplacement u . D'autre part, nous verrons dans la section 4, que le blister n'est pas circulaire comme supposé dans ces travaux, mais possède une géométrie plus complexe du fait de la présence du bord libre.

L'avancée la plus notable que représente l'essai de CSN est qu'il est applicable, de par sa conception même, aux structures gravées telles que l'on rencontre en microélectronique. Scherban et al. (2003), Molina-Aldareguia et al. (2006) et Ocaña et al. (2006) ont ainsi employé l'essai de CSN pour étudier la propagation d'une fissure dans une structure réelle d'interconnexion Cu/ low-k (fig. 3.6). Cette approche est particulièrement intéressante pour caractériser la résistance des différentes interfaces céramique/ métal ou céramique/ céramique présentes dans ces systèmes complexes. Ocaña et al. ont développé un modèle éléments finis 2D comportant des éléments d'interface de type cohésifs (principe CZM *Cohesive Zone Model*), afin de simuler la propagation de la fissure, et de la comparer au chemin de fissuration observé expérimentalement.

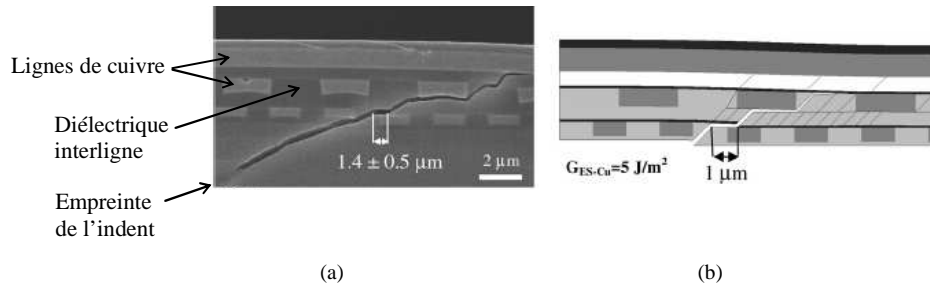


Figure 3.6 : (a) Application de l'essai de CSN à une structure réelle d'interconnexion Cu/ low-k. (b) Modélisation du système par éléments finis (Ocaña et al. (2006)).

1.2 Problématique scientifique et échantillons étudiés

La mesure de l'adhérence par l'essai de CSN apparaît donc comme une méthode originale et assez peu présente dans la littérature. Elle possède cependant de nombreux avantages, notamment du point de vue de sa simplicité de mise en œuvre et de la possibilité d'observer directement la fissure après l'essai. La possibilité d'appliquer la CSN aux structures gravées est aussi un point d'intérêt indiscutable dans le cadre de la problématique développée avec Alchimer. Comme le montrent les travaux de Elizalde et al. (2003), et même si la quantification en terme d'énergie d'adhérence est délicate, cet essai s'applique parfaitement aux couches de cuivre déposées sur substrat de silicium. Il se présente donc comme une méthode de choix pour répondre à la problématique qui concerne le procédé *eG Seed™*. L'essai de CSN n'est, par contre, pas approprié à la mesure de l'adhérence des couches de SiN et SiCN du procédé *cG™ Dielectric Cap*, qui sont des couches extrêmement minces et fragiles déposées sur une couche de cuivre plus épaisse. L'essai provoque, dans ce cas, un délaminage de la couche de cuivre et ne permet pas de caractériser l'interface SiN/ Cu.

De nombreux échantillons nous ont été fournis par Alchimer pour mettre au point l'essai de CSN. Ils sont constitués d'un revêtement de cuivre de 600 nm électro-déposé (ECD) sur un substrat *eG Seed™*/ Ta/ TaN/ SiO₂/ Si. Une partie de l'étude concerne les trois échantillons A, B et C, déjà étudiés dans le chapitre II, présentant différents recuits de la couche ECD, et dont les conditions de mise en œuvre ont été clairement identifiés (tableau 3.1). Les autres échantillons, dont les paramètres d'élaboration peuvent varier selon l'étude en cours chez Alchimer, seront alors dénotés X₁, X₂, etc. L'essai de CSN a également été appliqué à des échantillons dont le substrat comporte des gravures. Le revêtement de cuivre se trouve soit à l'état non recuit (procédé de dépôt de type A), soit à l'état recuit à 400 °C (procédé de dépôt de type C).

Echantillon	Ref n°	<i>eG Seed™</i> Epaisseur (nm)	<i>eG Seed™</i> Recuit	ECD Epaisseur (nm)	ECD Recuit
A	D16	35	/	600	/
B	D18	35	/	600	250°C 5 min
C	D13	35	/	600	400°C 5 min

Tableau 3.1 : Echantillons plans utilisés pour l'essai de CSN

Nous développerons tout d'abord, dans la section 2, la procédure expérimentale de l'essai de CSN. Après avoir décrit brièvement la préparation des échantillons, nous étudierons le mécanisme de l'essai et l'influence du positionnement de l'indenteur sur les résultats. Nous présenterons ensuite, dans la section 3, les principaux résultats obtenus sur les échantillons plans et les échantillons gravés. Nous proposerons une relation simple, basée sur les dimensions du blister, pour évaluer l'adhérence des revêtements. Dans la section 4, nous proposerons un modèle numérique en trois dimensions, prenant en compte la géométrie réelle de l'essai, afin de calculer l'énergie de déformation du blister de cuivre et donc de quantifier l'essai de CSN (Roy et al. (2007)).

2. Procédure expérimentale appliquée aux couches de cuivre

2.1 Préparation des échantillons

L'étape principale de la préparation des échantillons est le clivage des coupons. Le substrat de silicium est monocristallin et peut donc être clivé dans deux directions orthogonales. La méthode consiste à rayer au diamant la tranche du coupon, puis à appliquer un scalpel à l'endroit de la rayure. Une fissure se propage alors suivant le plan cristallographique perpendiculaire au bord de départ (fig. 3.7a). Le clivage doit se faire suivant la direction la plus longue de l'échantillon, la fissure nécessitant une distance importante pour se stabiliser. La qualité de la section détermine en grande partie la réussite et la reproductibilité des essais. Elle doit être parfaitement plane, perpendiculaire à la surface du wafer, et présenter un état de surface miroir. Dans certains cas, le plan de coupe est dévié à proximité de la surface, du fait probablement de la présence d'une couche amorphe de SiO_2 (fig. 3.7b). L'inclinaison du plan de coupe provoque alors un glissement de l'indenteur lors de l'application de la charge, ce qui rend impossible l'essai de CSN. D'autres défauts, sous forme de marches, peuvent apparaître sur le plan de clivage, comme le montre la figure 3.7c. Il est donc important de contrôler la qualité de la coupe au microscope optique afin de repérer les zones les plus favorables à la réalisation de l'essai.

Les coupons sont ensuite positionnés verticalement, sur des supports spéciaux, de manière à pouvoir indenter perpendiculairement au plan de clivage. Ces supports ont été fabriqués en réalisant une marche sur les porte-échantillons cylindriques d'origine (fig. 3.7d).

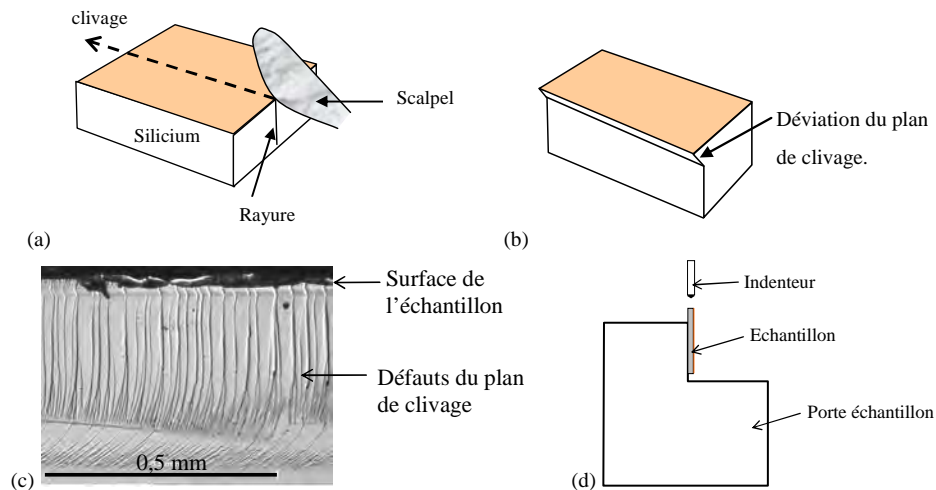


Figure 3.7 : (a) Schéma de principe de la méthode de clivage des coupons. (b) Déviation du plan de clivage à proximité de la surface. (c) Défauts du plan de clivage observés au microscope optique. (d) Schéma d'un porte-échantillon vu en coupe.

2.2 Positionnement de l'indenteur et contrôle de la pénétration

Le contrôle de la pénétration maximale de l'indenteur est un paramètre primordial pour l'essai de CSN, car il détermine le déplacement maximal du coin de silicium et donc la taille de la zone délaminée. La pénétration doit être suffisante pour provoquer un délaminage de plusieurs microns, nécessaire à l'estimation de l'adhérence, mais si elle est trop élevée, elle peut conduire au déchirement du film de cuivre, notamment dans le cas des revêtements fortement adhérents. La pénétration maximale de l'indenteur est fixée par les paramètres de l'essai comme pour un test de nanoindentation classique (cf. Chap.II). Cependant, l'essai de CSN fait intervenir un phénomène de rupture très brutal du silicium, provoquant un emballement de l'appareil, qui est piloté en force et non en déplacement. La pénétration maximale imposée est donc largement dépassée, mais peut être contrôlée via la distance d séparant l'indenteur de la surface de l'échantillon.

La figure 3.8 présente les courbes force-déplacement de l'essai de CSN obtenues sur différents échantillons avec différentes distances d . Le positionnement de l'indenteur n'étant pas suffisamment précis, il a fallu mesurer la distance d au MEB après chaque essai. Pour chaque intervalle de d (3,2 ; 4,6 ; 5,5 ; et $6,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$), seules les deux courbes extrêmes sont présentées. On constate que les courbes se décomposent en trois parties :

- La première partie (a) correspond à la pénétration de l'indenteur dans le substrat, générant une courbe de chargement telle qu'on peut observer en nanoindentation classique.
- A partir d'une force critique P_c , il y a rupture du silicium, le déplacement brutal de l'indenteur crée une marche sur la courbe (b).
- La troisième partie (c) correspond au déchargement élastique et au retrait de l'indenteur.

Ces différentes étapes sont schématisées dans la figure 3.9. On remarque également que la force critique P_c , ainsi que la pénétration maximale de l'indenteur h_{max} , augmentent avec d . Une distance entre l'indenteur et l'interface élevée induit une force critique plus importante et donc une vitesse de rupture également plus élevée. Le temps de réponse de la machine étant supposé constant, cela aboutit à une plus forte pénétration de l'indenteur.

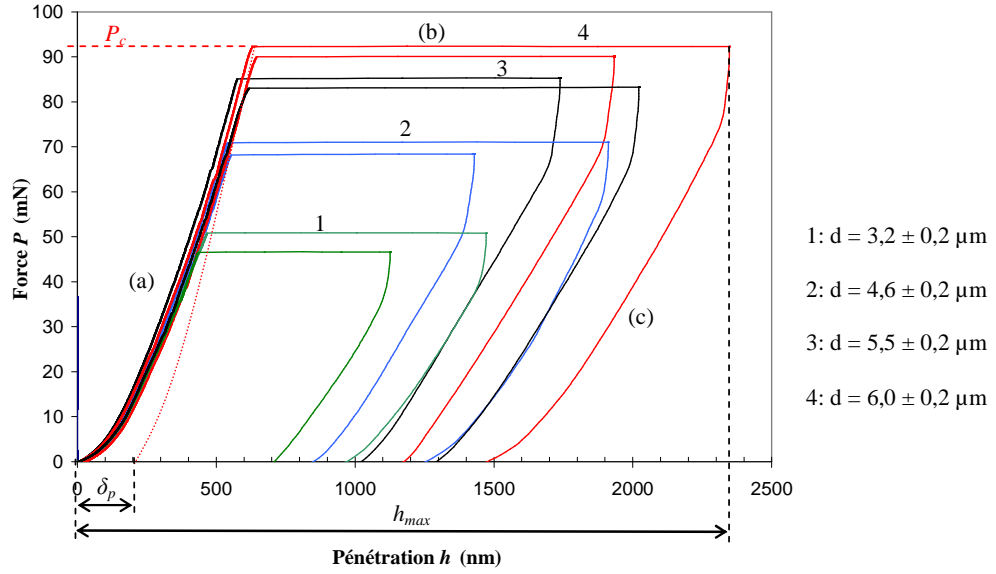


Figure 3.8 : Courbes force-déplacement obtenues lors d'essais de CSN pour différentes distances d

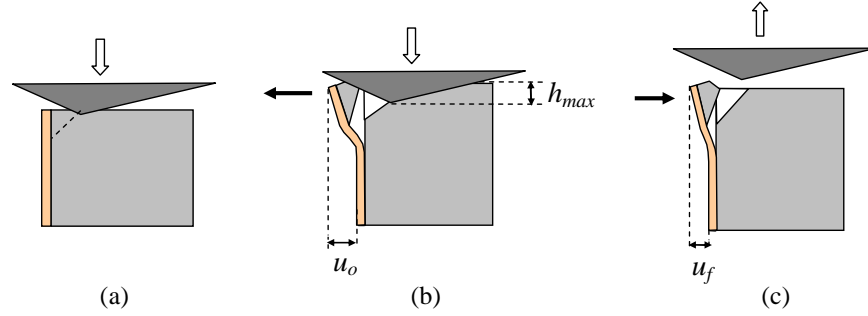


Figure 3.9 : Schéma du déroulement de l'essai de CSN : (a) pénétration, (b) rupture du coin de silicium et délaminage du film, (c) décharge et retour élastique.

En reportant les valeurs de P_c et de d pour une trentaine d'essais, pour six échantillons distincts, dont les échantillons A, B et C, (fig. 3.10), on s'aperçoit que P_c augmente de manière linéaire en fonction de d , avec un assez bon coefficient de corrélation. Les résultats sont identiques pour tous les échantillons. La force critique P_c dépend donc uniquement de la distance d et de la résistance mécanique du silicium, cette dernière étant invariable d'un échantillon à l'autre. La nature de la couche de cuivre, dont l'épaisseur est très faible devant d , et son adhérence, n'ont pas d'influence sur P_c . La légère dispersion des points, que l'on peut remarquer sur le graphique, est due à l'erreur de mesure sur d qui peut atteindre 15 % (mesure sur les clichés MEB), ainsi qu'au caractère fragile du silicium. La pente de la droite $P_c = f(d)$ pourrait permettre de calculer la ténacité K_c du silicium, moyennant une modélisation de la rupture par simulation numérique.

La pénétration maximale de l'indenteur h_{max} augmente également en fonction de la distance d , mais la tendance est moins nette (fig. 3.11). Il semblerait que les valeurs de h_{max} deviennent constantes pour les plus fortes valeurs de d , excepté pour un point de mesure relevé sur l'échantillon B. Il n'y a pas de différence notable entre les échantillons, bien que l'on puisse penser qu'une adhérence plus élevée du revêtement tendrait à diminuer h_{max} du fait de la résistance procurée par le délaminage du film. Ces

résultats présentent toutefois une incertitude assez élevée. On pouvait déjà remarquer sur la figure 3.8 que h_{max} varie de manière significative pour chaque intervalle de d .

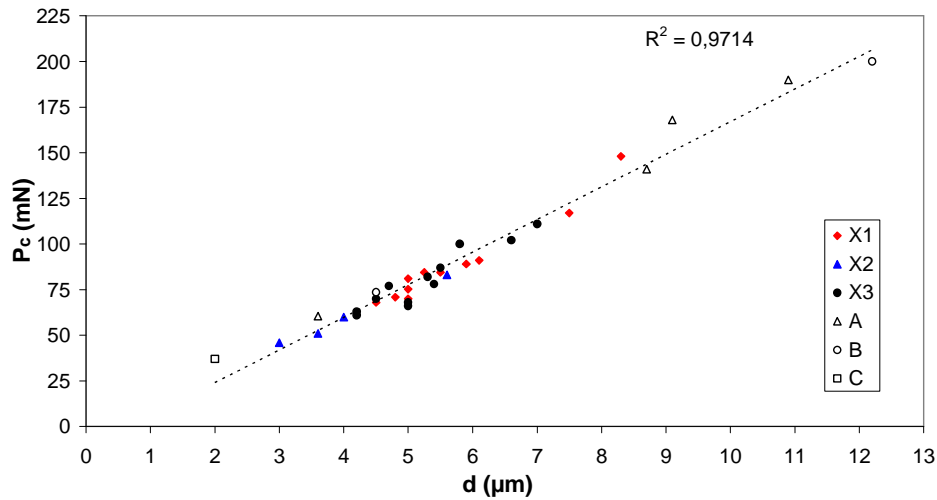


Figure 3.10 : Evolution de P_c avec la distance d pour différents échantillons

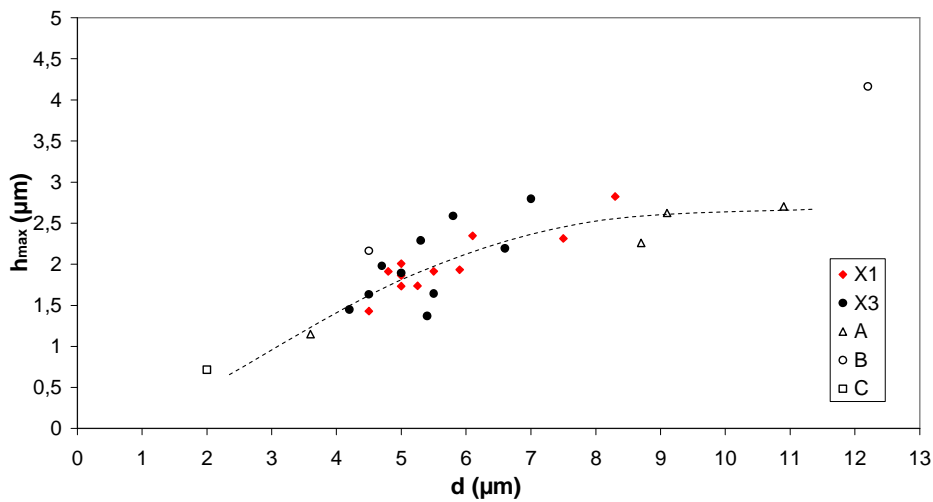


Figure 3.11 : Evolution de h_{max} avec la distance d pour différents échantillons

Il est donc possible de contrôler la pénétration maximale de l'indenteur via la distance d , moyennant une certaine incertitude. Sánchez et al. proposaient, dans leurs premiers travaux en 1999, une relation simple pour calculer le déplacement maximal du revêtement u_0 à partir de h_{max} , basée sur le mouvement de translation présumé du coin (eq. 3.1, fig. 3.2c). Cette relation ne semble pas s'appliquer dans le cas des essais sur revêtements de cuivre. Les observations microscopiques montrent que le coin de silicium n'est pas simplement translaté durant la phase de délaminage, mais pivote également, comme on peut l'observer sur la figure 3.12a. Il semblerait aussi que l'indenteur glisse légèrement pendant la rupture, ce qui augmente fortement le déplacement maximal du revêtement. Le mouvement probable du coin de silicium durant l'essai de CSN est illustré par la figure 3.12b. La figure 3.13 présente l'évolution du déplacement résiduel du film de cuivre u_f , mesuré au MEB, en fonction de la pénétration maximale h_{max}

relevées sur les courbes pour les différents essais. La courbe en trait continu représente les valeurs de u_0 calculées selon l'équation 3.1 et en considérant δ_p comme négligeable devant h_{max} . Les valeurs de u_f sont nettement supérieures à u_0 ce qui confirme l'inadéquation du modèle proposé par Sánchez et al. Il faut donc se baser sur la valeur expérimentale de u_f pour l'analyse mécanique de l'essai.

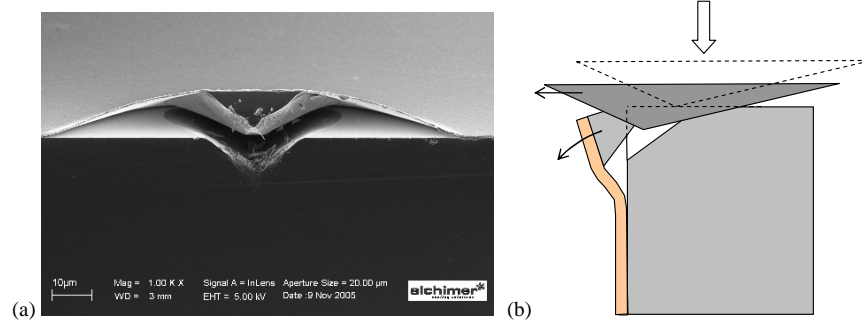


Figure 3.12 : (a) Vue inclinée, au MEB, d'un essai de CSN sur une couche de cuivre de 0,5 µm. (b) Mouvement probable du coin de silicium lors du délaminage

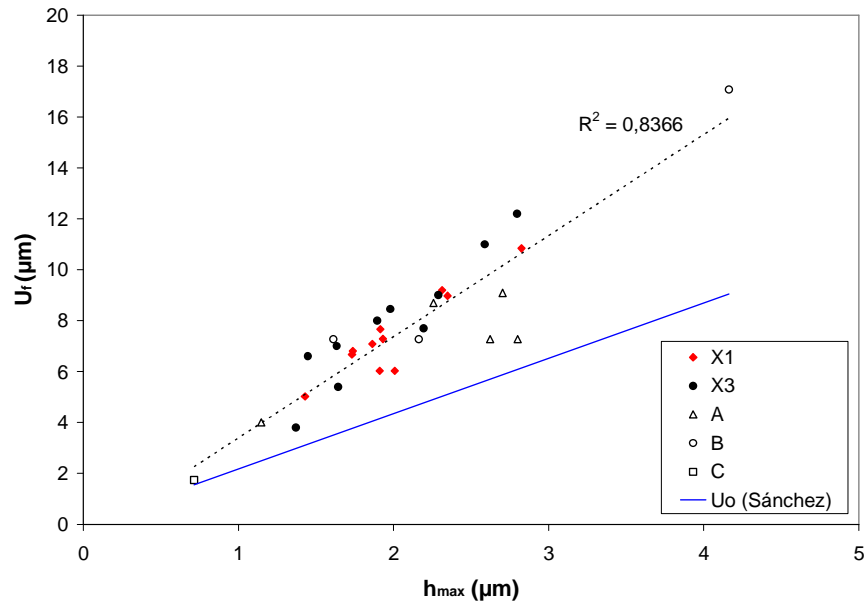


Figure 3.13 : Evolution du déplacement résiduel du film de cuivre u_f en fonction de la pénétration maximale de l'indenteur h_{max} et comparaison avec le modèle de Sánchez et al. (1999)

La comparaison des figures 3.11 et 3.13 montre que la distance d déterminée avec plus ou moins de précision le déplacement résiduel du coin de silicium. Comme énoncé précédemment, un déplacement trop important peut provoquer le déchirement du film de cuivre (fig. 3.14a). La distance d doit par conséquent être choisie la plus faible possible pour limiter le déplacement du coin dans le cas des revêtements fortement adhérents. Pour les revêtements d'adhérence plus faible, il est possible d'obtenir des blisters de grande taille, en choisissant une distance d élevée (fig. 3.14b). Le positionnement s'effectue grâce au microscope optique intégré au nanoindenteur, sa précision est de l'ordre de 5 µm et de nombreuses tentatives sont généralement nécessaires pour obtenir la distance d optimale.

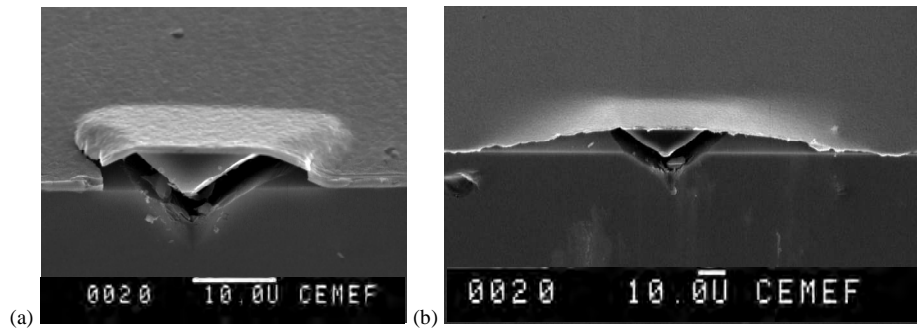


Figure 3.14 : (a) Déchirement d'un revêtement de cuivre fortement adhérent ($d = 5,1 \mu\text{m}$). (b) Blister de grande taille sur un revêtement faiblement adhérent ($d = 9,1 \mu\text{m}$)

Il est à noter également que d détermine en théorie la largeur $2b$ du coin de silicium. Si l'on considère que la fissure se propage dans le substrat en suivant l'angle de 120° formé par les arêtes de la pointe, il existe la relation suivante:

$$b = \tan(60)d \quad \text{eq. 3.5}$$

Les résultats expérimentaux (fig. 3.15) montrent que b augmente en réalité de manière non linéaire avec d , et que les valeurs sont plus faibles que celles obtenues par la relation 3.5. La proximité du bord libre pourrait expliquer que la fissure dévie légèrement et ne se propage pas dans le parfait alignement des arêtes de la pointe.

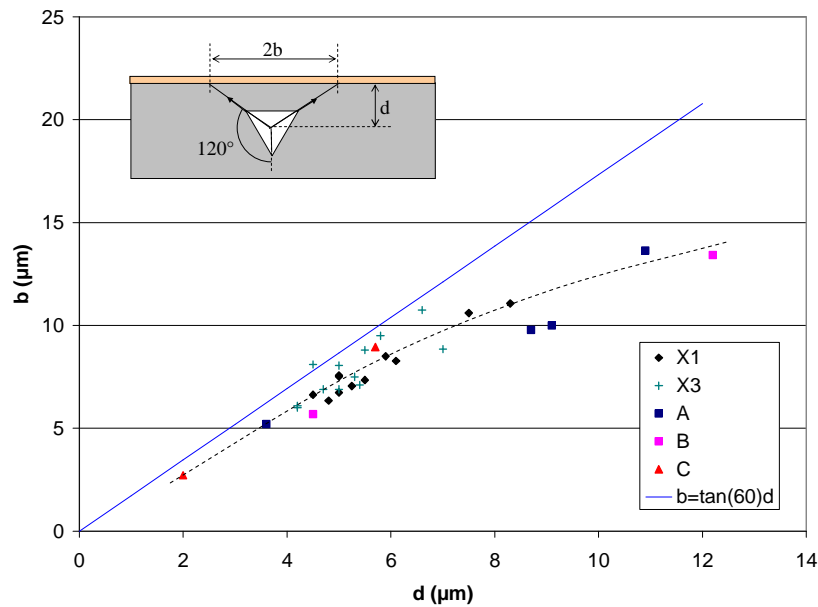


Figure 3.15 : Evolution de b avec d pour différents essais de CSN et comparaison avec la relation théorique de l'équation 3.5

3. Résultats expérimentaux

3.1 Etude de différents recuits de la couche de Cu sur substrat plan

3.1.1 Caractérisation de l'adhérence par le rapport géométrique $(a-b)/u_f$

Nous nous intéressons dans cette partie aux trois échantillons A, B et C présentés dans le tableau 3.1. Les observations microscopiques des essais CSN sur ces échantillons révèlent un comportement très différent des couches de cuivre selon le recuit. La figure 3.16 montre deux exemples de cas extrêmes représentés par l'échantillon A, sans recuit, et l'échantillon C, recuit à 400 °C. On constate que l'angle formé par le revêtement de cuivre par rapport au substrat est beaucoup plus important sur l'échantillon C traduisant une adhérence élevée.

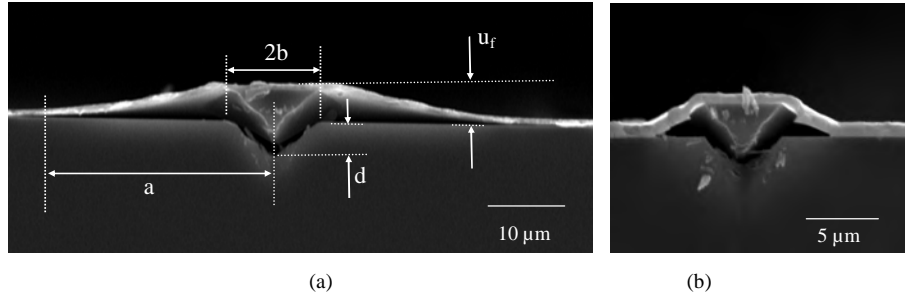


Figure 3.16 : (a) Essai de CSN sur l'échantillon A ($a = 32 \mu\text{m}$; $b = 5,2 \mu\text{m}$; $u_f = 4 \mu\text{m}$; $d = 3,6 \mu\text{m}$).
(b) Essai de CSN sur l'échantillon C ($a = 6,1 \mu\text{m}$; $b = 2,7 \mu\text{m}$; $u_f = 1,7 \mu\text{m}$; $d = 2 \mu\text{m}$).

En reportant sur un graphique la longueur de fissure $(a-b)$ en fonction de u_f (fig. 3.17), on s'aperçoit que l'évolution est linéaire pour chaque échantillon, mais que la pente de la courbe diminue en fonction de la température de recuit. L'adhérence peut alors être caractérisée par le rapport géométrique R tel que :

$$R = \frac{a-b}{u_f} \quad \text{eq. 3.6}$$

Plus l'adhérence est élevée, plus le rapport R est faible. Les résultats donnent $R = 6,9 \pm 0,5$ pour l'échantillon A, $R = 4,5 \pm 0,4$ pour l'échantillon B et $R = 2,1 \pm 0,3$ pour l'échantillon C (les intervalles d'erreur correspondent à l'écart type) (cf. tableau 3.2). A titre de comparaison, nous avons également tracé le graphique correspondant aux échantillons X1 et X3 (fig. 3.18). La même évolution peut être constatée et les résultats donnent $R = 3,3 \pm 0,4$ pour X1 et $R = 3,7 \pm 0,4$ pour X3. Nous ne nous attarderons pas sur ces échantillons pour lesquels nous ne connaissons pas précisément les conditions de mise en œuvre.

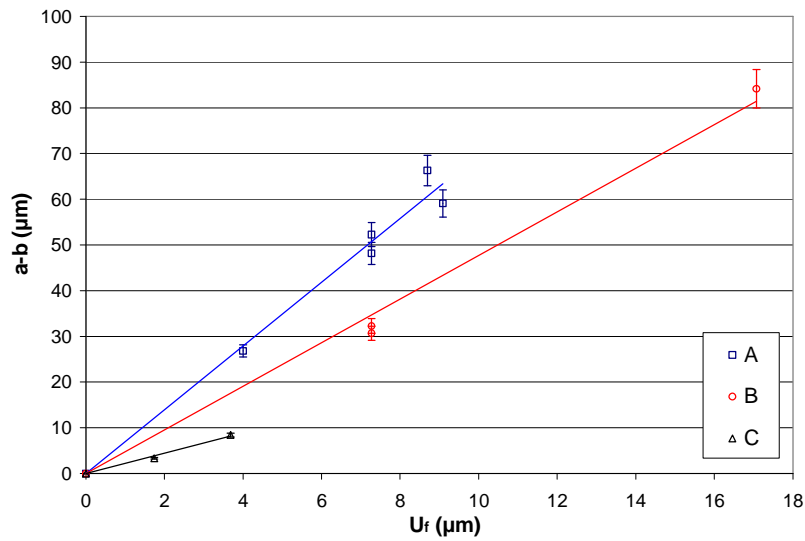


Figure 3.17 : Evolution de la longueur de fissure ($a-b$) en fonction de u_f pour les trois échantillons A, B et C

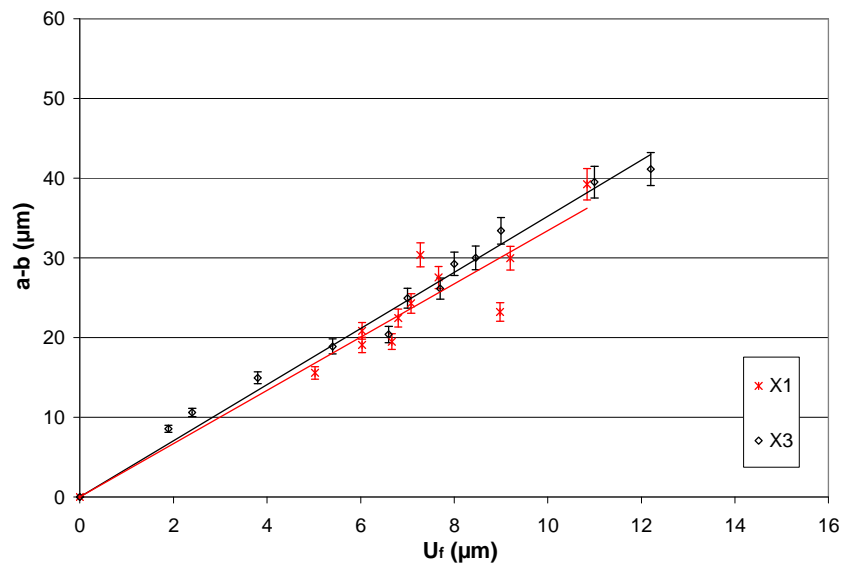


Figure 3.18 : Evolution de la longueur de fissure ($a-b$) en fonction de u_f pour les échantillons X1 et X3

Les résultats sur les revêtements A, B et C montrent donc que l'augmentation de la température de recuit accroît de manière significative l'adhérence du vêtement de cuivre. La caractérisation de l'adhérence par le rapport R suppose cependant que les propriétés mécaniques des couches de cuivre sont voisines et que, par conséquent, seule l'adhérence interfaciale influe sur les dimensions du blister. Les résultats de nanoindentation du chapitre II montrent qu'il existe une différence de comportement de la couche de cuivre selon le recuit, que nous avons attribuée à une capacité d'écroutissage croissante avec la température de recuit, mais les différences restent minimales et ne modifient probablement pas significativement sur le rapport R . Nous pouvons donc considérer que seules les propriétés de l'interface

interviennent dans les résultats de l'essai.

3.1.2 Localisation de la rupture

L'observation à plus fort grossissement des essais de CSN révèle une autre différence fondamentale entre les échantillons A, B et C. Pour les deux échantillons les moins adhérents, A et B, l'interface délaminée est l'interface Cu/ Ta. Comme on peut le voir sur la figure 3.19, la double couche barrière TaN/ Ta reste collée au substrat. Elle apparaît en blanc du fait du poids atomique supérieur du tantale comparé à celui du cuivre et du silicium. A proximité du plan de clivage, la fissure est déviée par endroits à l'interface TaN/ Ta. Cette déviation est très localisée et probablement due à un effet de bord.

Dans le cas de l'échantillon C, qui présente le plus faible rapport R , le délaminage se produit à l'interface TaN/ SiO₂, comme le montre la figure 3.20. L'essai de CSN caractérise alors l'adhérence de la couche barrière et non plus celle du cuivre. Le contraste entre les matériaux peut être encore accentué par l'utilisation du mode d'imagerie en électrons rétro-diffusés (BSE) comme c'est le cas pour la figure 3.20b. On peut alors distinguer nettement la couche barrière des couches avoisinantes.

Ce résultat montre que le recuit à 400°C renforce considérablement l'interface Cu/ Ta, au point que son adhérence devient supérieure à l'interface TaN/ SiO₂. La formation d'un alliage cuivre-tantale, ou la diffusion, sur quelques nanomètres, du cuivre dans le tantale à cette température, pourrait expliquer cette augmentation de l'adhérence.

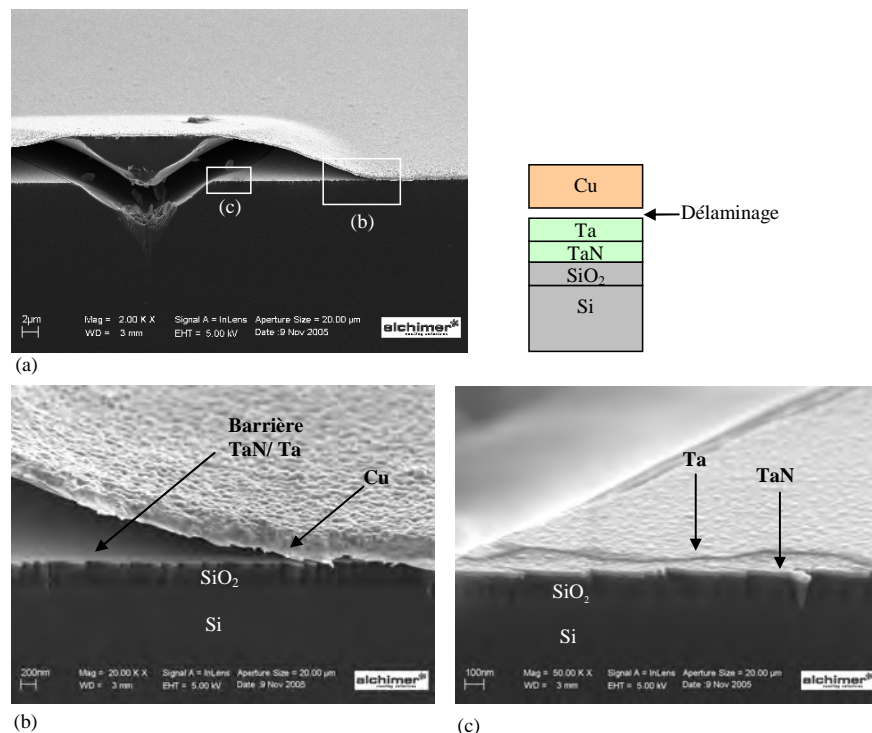


Figure 3.19 : Clichés MEB montrant le délaminage à l'interface Cu/ Ta dans le cas de l'échantillon B. (a) Vue d'ensemble du blister, (b) vue de la tête de fissure, (c) déviation de la fissure à l'interface TaN/ Ta au bord du plan de coupe.

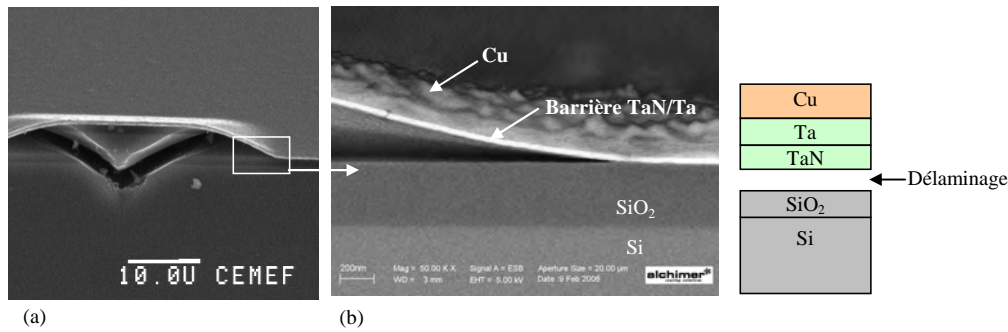


Figure 3.20 : Clichés MEB montrant le délaminage à l'interface TaN/ SiO₂ dans le cas de l'échantillon C. (a) Vue d'ensemble du blister, (b) vue de la tête de fissure en mode BSE.

3.2 Application aux structures gravées

Des essais de CSN ont également été réalisés sur des revêtements de cuivre déposés sur des substrats gravés. Les échantillons utilisés proviennent de structures réelles d'interconnexion et présentent donc des motifs de différentes géométries et de différentes dimensions. Les figures 3.21 et 3.22 présentent des essais réalisés sur des gravures cubiques de 0,5 μm de côté (fig. 3.21 c) (en relief ou en dépression), et dans le cas d'un revêtement de cuivre non recuit (type A). Le blister de délaminage est similaire à celui obtenu sur les structures planes (fig. 3.21a) et les observations en mode BSE (fig. 3.21b) montrent que la décohérence intervient également à l'interface Cu/ Ta.

La présence des gravures augmente l'adhérence apparente du revêtement. Dans le cas de l'essai de la figure 3.21a, le rapport R vaut 2,63 ce qui est beaucoup plus faible que la valeur moyenne des échantillons A qui est de 6,9. Cette augmentation de l'adhérence est bien illustrée par la figure 3.22, qui montre un essai réalisé à l'intersection d'une zone plane et d'une zone gravée, et sur laquelle on remarque que la fissure est beaucoup plus étendue sur la zone plane. La rupture se localise toujours à l'interface Cu/ Ta quel que soit le côté. L'accroissement de l'adhérence par la présence de gravures peut être comparée à l'effet de la rugosité sur l'adhérence interfaciale entre deux matériaux : l'augmentation de la surface de contact, l'effet d'ancrage mécanique, ainsi que la déviation de la fissure lors du délaminage augmentent l'énergie nécessaire pour séparer les deux corps.

Il faut remarquer que dans le cas des essais de CSN sur substrats gravés, le film de cuivre possède lui aussi une géométrie particulière, qui peut modifier sa résistance à la déformation. La taille de la zone délaminée peut donc en être affectée, indépendamment de l'adhérence interfaciale, et la comparaison directe des résultats avec le rapport R doit être nuancée.

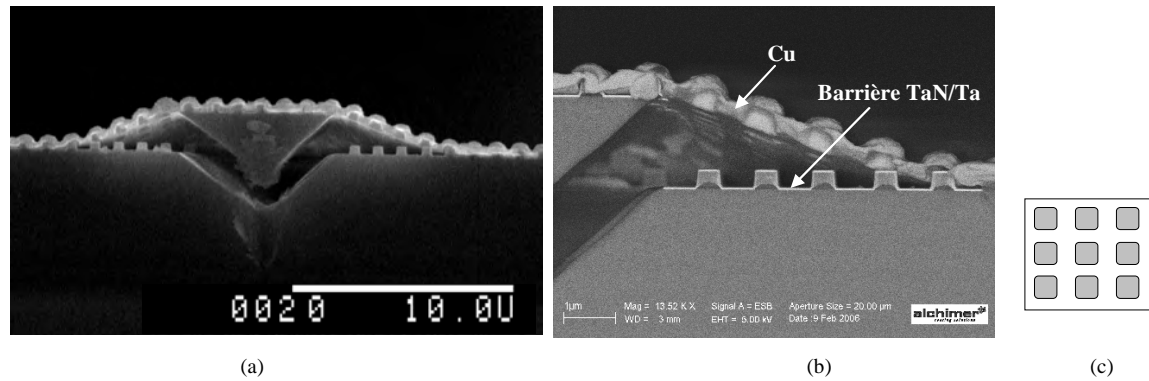


Figure 3.21 : Essai de CSN sur substrat gravé de motifs cubiques en relief de 0,5 μm de coté. (a) Vue d'ensemble du blister, (b) localisation de la rupture à l'interface Cu/ Ta en mode BSE. (c) Géométrie des gravures.

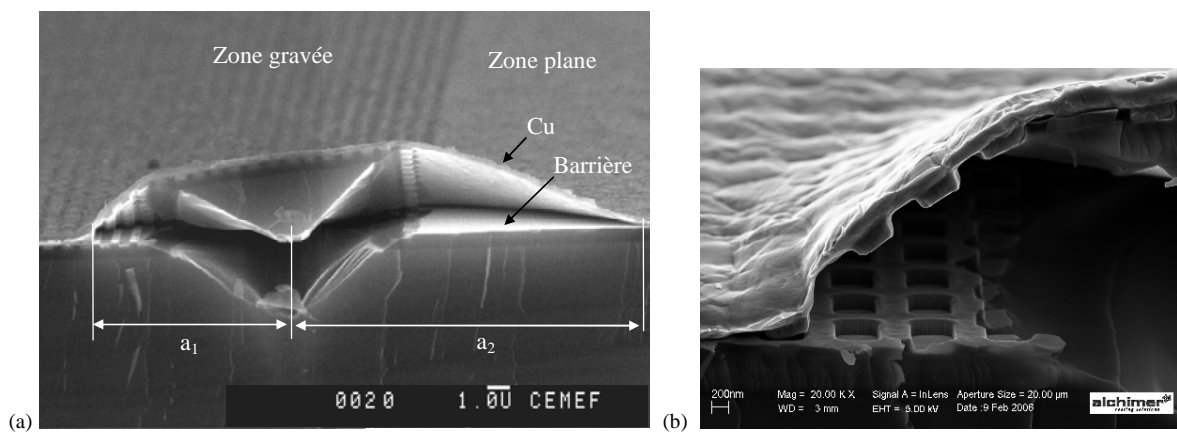


Figure 3.22 : Essai de CSN réalisé à la limite d'une zone plane et d'une zone gravée (motifs cubiques en dépression de 0,5 μm). (a) Vue d'ensemble du blister, (b) localisation de la rupture à l'interface Cu/ Ta.

D'autres essais ont été effectués sur des zones comportant des tranchées de 150 nm de large et 300 nm de profondeur. Les résultats sont alors très différents selon l'orientation des tranchées : parallèles ou perpendiculaires au plan de clivage. La figure 3.23a montre un essai de CSN réalisé dans le sens longitudinal, c'est-à-dire dans le cas où le clivage est parallèle aux tranchées, et sur un échantillon non recuit. Les tranchées sont parallèles à la direction principale de fissuration et ne constituent pas un obstacle au délaminage. Il y a donc formation d'un blister, comme dans les cas précédemment étudiés. Des observations plus précises révèlent cependant que la fissure se propage en deux étapes successives. La première partie de la rupture, notée (1) sur la figure 3.23, s'effectue à la base des tranchées, aux interfaces Low-k/SiO₂ et TaN/SiO₂ conduisant à l'arrachement des tranchées. La fissure se propage ensuite à l'interface Cu/ Ta provoquant le déchaussement du cuivre ; ce mode de rupture est noté (2) sur la figure 3.23. Cette déviation subite de la fissure est probablement due à la variation de la mixité de mode : la sollicitation se fait davantage en traction au début de la fissuration et la composante de cisaillement augmente au fur et à mesure que la fissure progresse. Comme pour le cas des motifs cubiques, la géométrie complexe du substrat augmente l'adhérence apparente de la couche de cuivre avec pour cet essai un rapport géométrique $R = 3$.

Lorsque le clivage est effectué perpendiculairement aux tranchées, comme présenté dans la figure

3.24, l'essai de CSN provoque le déchirement du revêtement de chaque côté du coin, et n'aboutit pas à la formation du blister. Cette observation montre que la fissure ne peut pas se propager perpendiculairement aux tranchées. A l'arrière du coin, où la fissure est parallèle aux tranchées, une petite zone délaminée est visible, et présente les deux mêmes modes de rupture, (1) et (2), que ceux observés dans la figure 3.23. Une vue de dessous de l'interface en imagerie BSE (fig. 3.24d), permet de visualiser la couche TaN (en blanc) et le matériau low-k (en noir) dans la zone (1) et le cuivre dans la zone (2).

Les essais réalisés sur substrats gravés avec une couche de cuivre de forte adhérence (type C) ont tous abouti au déchirement du film de cuivre ou à l'arrachement des tranchées. Ce résultat n'est pas surprenant du fait que ces conditions de dépôt provoquent déjà, sur substrat plan, un délaminage à l'interface TaN/ SiO₂.

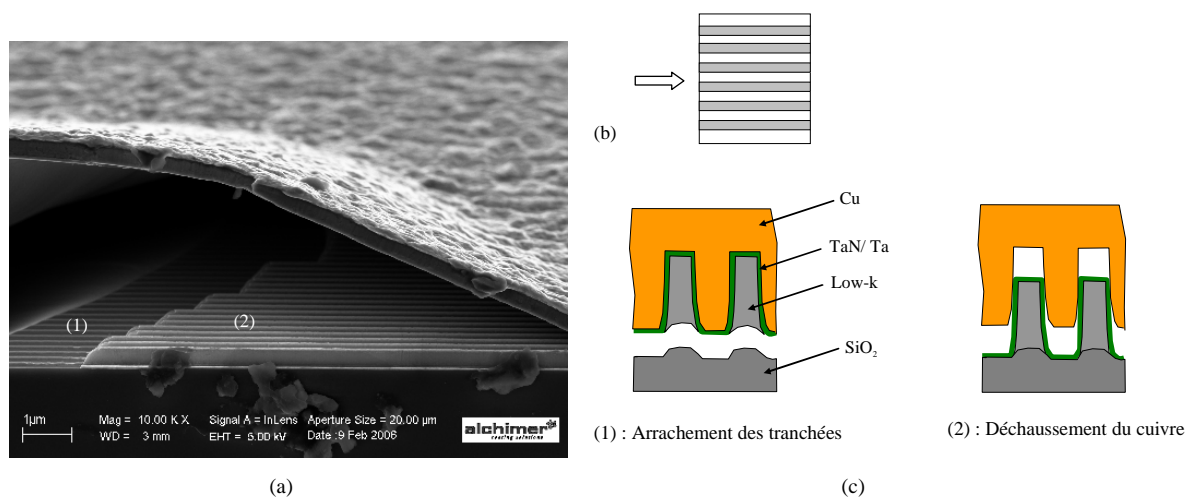


Figure 3.23 : (a) Essai de CSN dans le sens longitudinal des tranchées (clivage parallèle aux tranchées). (b) Orientation des tranchées par rapport à la direction principale de fissuration, (c) schéma des deux modes de rupture successifs.

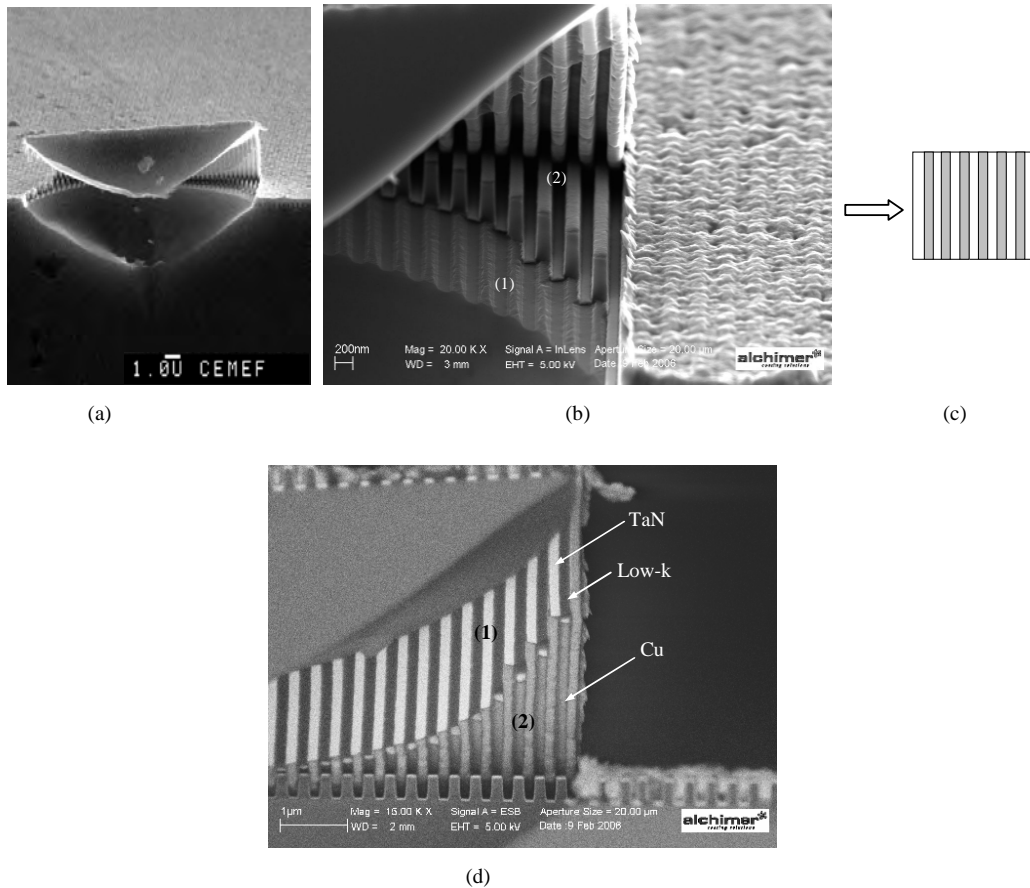


Figure 3.24 : Essai de CSN dans le sens transversal des tranchées (clivage perpendiculaire aux tranchées). (a) Vue d'ensemble de l'essai, (b) vue de la zone délaminée à l'arrière du coin et des deux modes de rupture, (c) orientation des tranchées par rapport à la direction principale de fissuration. (d) Vue par dessous de l'interface délaminée.

4. Modélisation numérique de l'essai de CSN

4.1 Objectifs de la simulation numérique

Comme nous l'évoquions précédemment, la quantification de l'essai de CSN, sur les couches de cuivre, n'est possible que par le biais de la simulation numérique pour calculer l'énergie de déformation plastique du revêtement. Au vu des travaux précédents (Elizalde et al. (2003)), il reste néanmoins difficile de calculer l'adhérence propre de l'interface en terme de taux critique de restitution d'énergie, du fait que la déformation plastique est étendue à toute l'épaisseur du revêtement dans la zone sollicitée. Il est par contre possible, dans un premier temps, de calculer l'énergie totale nécessaire à la création du blister, qui permet de quantifier la résistance apparente du revêtement au délaminage. Le modèle axisymétrique proposé par Elizalde et al., reposant sur la géométrie supposée semi-circulaire du blister, ne nous a pas semblé adapté à nos essais. Les observations présentées dans les paragraphes précédents montrent en effet que le blister a une forme plus complexe du fait de la présence du bord libre et du mouvement de rotation du coin pendant le processus de rupture (§.2.2).

L'objectif de ce paragraphe est donc de proposer un modèle en trois dimensions pour représenter plus

fidèlement la géométrie de l'essai et calculer l'énergie de déformation du blister pour les différents échantillons testés. La solution retenue par Elizalde et al., qui est de simuler la décohésion de l'interface en libérant progressivement les noeuds de l'interface suivant un nombre d'étapes prédéfini, nous a également semblé source d'erreur du fait de la non connaissance de la cinétique réelle de propagation de la fissure. L'application de cette méthode au cas d'un modèle en trois dimensions est encore plus hasardeuse et rend inutilement complexe le problème. Nous effectuerons donc le calcul en une seule étape, ce qui revient à considérer que la totalité de l'aire du blister est délamainée, avant de déplacer le coin de silicium. Le modèle a été développé sous le logiciel ABAQUS (Internet [01])

4.2 Description du modèle

4.2.1 Géométrie

Les figures 3.25a et 3.25b présentent une vue de dessus d'un essai de CSN réel et du modèle numérique correspondant. Le modèle comporte deux objets distincts : une pièce élasto-plastique représentant le film de cuivre, et qui possède les dimensions du blister, et une pièce indéformable représentant le coin de silicium. La géométrie réelle de l'essai, d'apparence complexe, peut être simplifiée, en remarquant tout d'abord que pour chaque essai, la longueur du blister suivant l'axe y est égale à sa largeur $2b$. Ensuite, les contours du blister et du coin (en dehors du plan de clivage) peuvent être assimilés à des arcs de cercle. Dans le modèle, le blister est délimité par un arc de cercle A_1 passant par le point de coordonnées $(a ; 0)$ et tangent à la partie arrière du coin en un point de coordonnées $(b ; -2b)$. Le coin est quant à lui dessiné à l'aide d'un arc de cercle A_2 passant par le point $(b ; -2b)$ et de centre $(b ; -1,5b)$ et d'une partie rectiligne passant par le point $(b ; 0)$ et tangent à l'arc A_2 (fig. 3.25b). La géométrie ainsi obtenue est très proche de celle de l'essai réel tout en restant simple à dessiner et basée sur les seules dimensions a et b mesurées dans le plan de coupe pour chaque essai.

Le film de cuivre est modélisé en tant que solide extrudé et possède une épaisseur de 600 nm. La partie en arc de cercle est encastree et le bord dans le plan de clivage laissé libre (fig. 3.26c). Le coin est une plaque rigide sans épaisseur, liée au cuivre par une condition de contact collant. Le calcul comporte deux phases : la phase de chargement, durant laquelle un déplacement suivant l'axe z est appliqué sur le coin de silicium, au point de référence $(0 ; 0)$, et la phase de relaxation, où le mouvement du coin est laissé libre pour permettre le retour élastique. L'amplitude du déplacement est choisie pour que la hauteur résiduelle du coin, après relaxation (fig. 3.26a), corresponde à la valeur de u_f mesurée au MEB pour chaque essai.

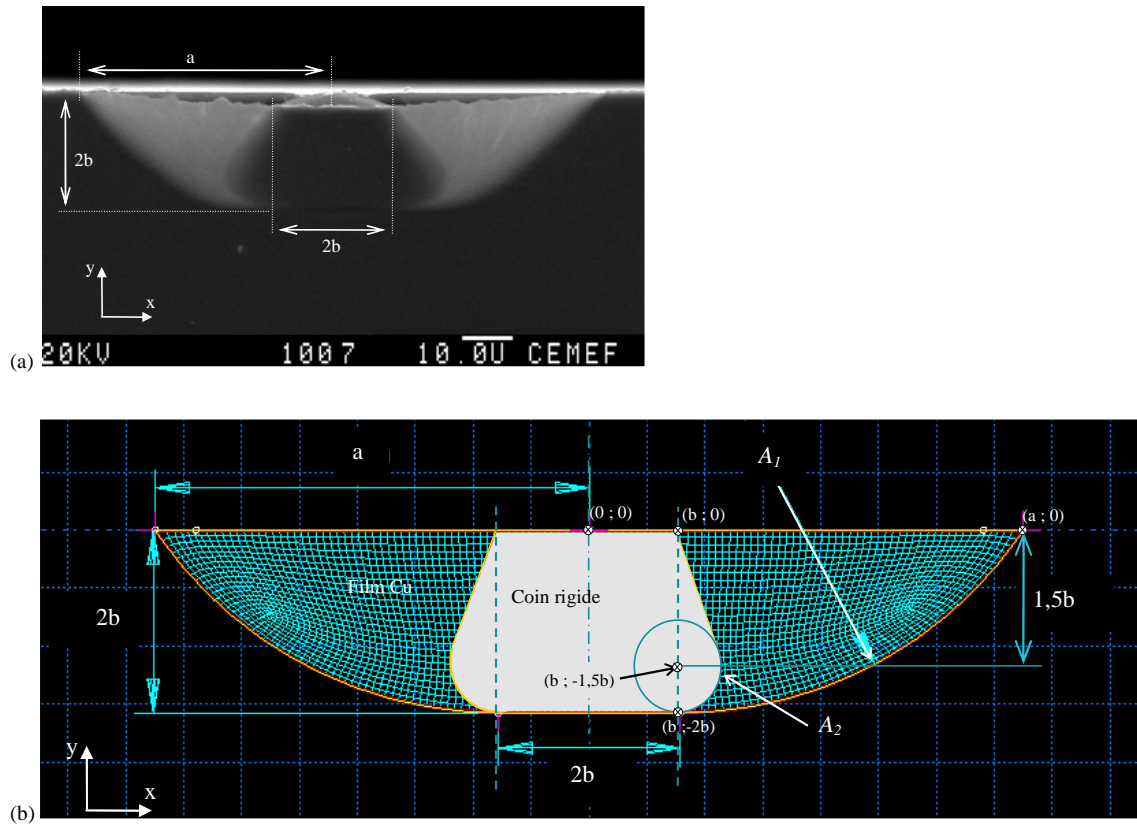


Figure 3.25 : (a) Image MEB d'un essai de CSN en vue de dessus, (b) géométrie utilisée pour la modélisation numérique sur ABAQUS.

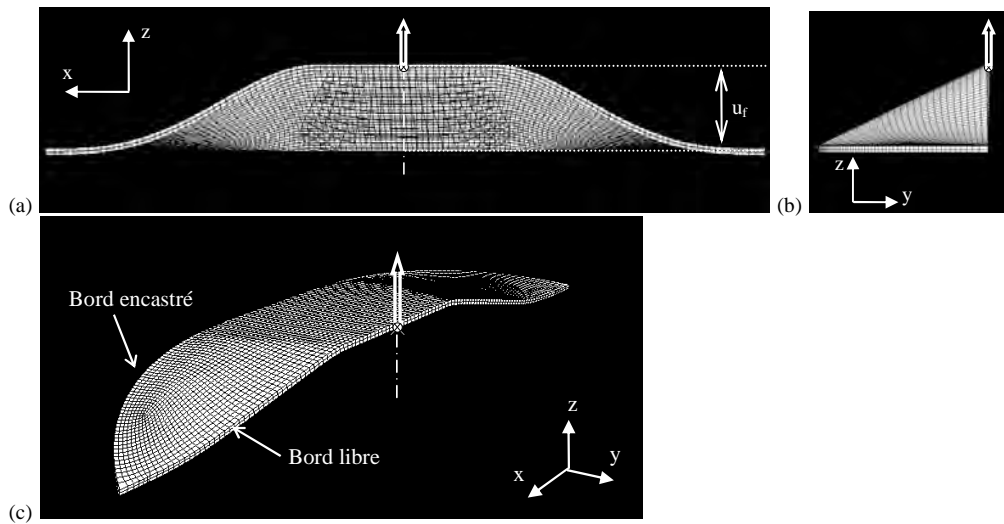


Figure 3.26 : Géométrie du modèle numérique après déformation et relaxation. (a) Vue en coupe, (b) vue de coté, (c) vue inclinée

4.2.2 Maillage et rhéologie de la couche de cuivre

La couche de cuivre est maillée avec des éléments hexaédriques. La densité de maillage est uniforme sur toute la pièce et a été choisie pour obtenir une précision suffisante sans nécessiter un temps de calcul trop important. Deux éléments ont été placés dans l'épaisseur du revêtement. Selon les dimensions du blister, le modèle comporte 1000 à 15000 nœuds.

Dans le chapitre II, nous avons vu qu'il n'est pas possible d'identifier précisément la loi de comportement mécanique des différentes couches de cuivre, notamment en ce qui concerne l'indice d'écrouissage. Le modèle numérique a donc été appliqué aux trois échantillons A, B et C en utilisant, dans un premier temps, une loi de comportement identique de type élastique parfaitement plastique, avec un module de Young $E = 125$ GPa, un coefficient de Poisson $\nu = 0,34$ et une contrainte d'écoulement $\sigma_0 = 0,3$ GPa (idem Chap. II). Par la suite (§.4.4), dans le but d'étudier l'influence de l'écrouissage de la couche de cuivre sur les résultats du calcul, nous avons inséré dans le modèle une loi puissance de type Hollomon, comme celle déjà présentée dans les travaux de simulation numérique du chapitre II:

$$\sigma_0 = B\bar{\epsilon}^n \quad \text{eq. 3.7}$$

n étant l'indice d'écrouissage, B la consistance et $\bar{\epsilon}$ la déformation plastique généralisée. Comme dans le chapitre II, nous avons choisi un indice d'écrouissage élevé $n = 0,5$ et une consistance $B = 1$ GPa.

4.3 Calcul de l'énergie de déformation

L'énergie totale de déformation du film W peut être obtenue en additionnant l'énergie élastique et plastique calculées par le logiciel lors de la phase de déplacement du coin. Elle correspond au travail des forces extérieures et peut donc également être calculée en intégrant la force de réaction du coin sur chaque incrément de déplacement. Les deux méthodes donnent des résultats identiques. En rapportant W à l'aire délaminee A , on obtient une énergie de déformation par unité de surface W_A (J/m²), utilisée pour quantifier l'essai de CSN:

$$W_A = \frac{W}{A} \quad \text{eq. 3.8}$$

L'aire délaminee A est calculée en soustrayant, à la surface totale du film de cuivre, la surface du coin de silicium, ces deux valeurs étant données par le logiciel. Ce calcul donne donc, pour chaque essai, l'énergie par unité de surface dépensée pour la formation du blister. A défaut d'être une énergie d'adhérence à proprement parler, W_A peut être interprétée comme étant la résistance totale du système au délaminage. Plus l'adhérence interfaciale est élevée, plus la déformation du revêtement doit être importante pour provoquer son décollement et, par conséquent, à propriétés mécaniques et épaisseur équivalentes, une forte adhérence devrait se traduire par une valeur élevée de W_A .

Ech.	ECD Recuit	Essai	$R = (a-b)/u_f$	W_A (J/m ²)	d (μm)
A	/	1	6,63	1,11	9,1
		2	7,63	0,95	8,7
		3	6,7	1,94	3,6
		4	7,19	0,90	9,1
		5	6,5	0,82	10,9
			$R_{moy} = 6,93$		
			$\sigma_R = 0,47$		
B	250°C 5 min	1	4,93	1,10	12,2
		2	4,22	3,29	4,5
		3	4,44	4,07	3,2
			$R_{moy} = 4,53$		
			$\sigma_R = 0,36$		
C	400°C 5 min	1	1,94	17,93	2,0
		2	2,29	4,61	5,7
			$R_{moy} = 2,11$		
			$\sigma_R = 0,25$		

Tableau 3.2 : Résultats expérimentaux (R) et numériques (W_A) des essais de CSN sur les échantillons A, B et C.

Le tableau 3.2 présente les résultats du calcul pour les différents essais réalisés sur les trois échantillons A, B et C, ainsi que les valeurs du rapport géométrique R correspondantes (cf. §.3.1.1). On constate d'emblée une forte dispersion des valeurs de W_A contrairement aux valeurs de R dont l'écart type (σ_R) reste faible. Pour l'échantillon B, par exemple, W_A varie de 1,1 à 4,07 J/m² alors que R ne varie que de 4,44 à 4,93. Cette dispersion s'explique par le fait que W_A est fortement corrélé à la distance d , qui sépare l'indenteur de l'interface, et qui prend des valeurs différentes d'un essai à l'autre. La figure 3.27 montre que W_A diminue lorsque d augmente, en suivant une loi de type puissance pour chaque échantillon. Cet effet n'est pas surprenant du fait que d détermine la taille globale de l'essai comme discuté dans la section 2.2 : pour un même échantillon, plus la distance d augmente, plus les dimensions de l'essai, a , b et u_f augmentent. Bien que le rapport $(a-b)/u_f$ soit constant, ces différentes dimensions d'essai donnent des configurations géométriques différentes (non homothétiques) puisque l'épaisseur du revêtement reste identique. L'essai conduit à une dissipation plastique non confinée et il est donc normal que les résultats du calcul varient en fonction des conditions de l'essai.

On constate cependant, sur la figure 3.27, que les courbes $W_A = f(d)$ sont bien dissociées et que leur position confirme le classement des échantillons par adhérence croissante : A, B et C. Dans leur publication de 2003, Elizalde et al. reportent des valeurs allant de 9,8 à 24,1 J/m² selon l'échantillon testé, ce qui est donc nettement plus élevé que les valeurs que nous obtenons. Hormis les différences qui peuvent exister entre les échantillons, ce résultat n'est pas étonnant du fait que Elizalde et al. ne libèrent que progressivement les nœuds de l'interface, ce qui a certainement pour effet d'augmenter la

déformation du film de cuivre, et effectuent un calcul axisymétrique, qui suppose donc que le cuivre se déforme également à l'arrière du coin de silicium.

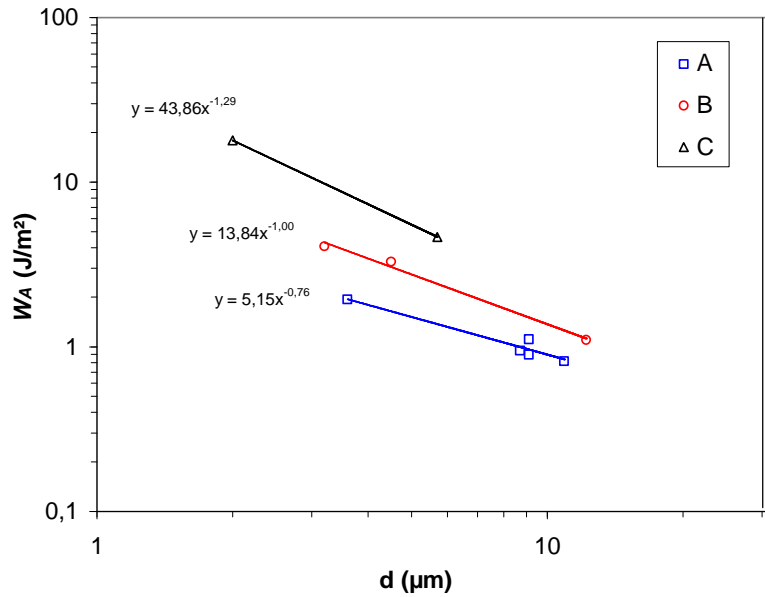


Figure 3.27 : Evolution de W_A avec la distance indenteur-interface d .

4.4 Comparaison du profil du blister et influence de l'écroutissage

L'observation du profil du blister après l'étape de déformation et de relaxation permet de juger de la pertinence du calcul numérique. Quel que soit l'échantillon considéré, nous avons constaté une différence notable entre la forme obtenue numériquement et la forme réelle du blister. Différents paramètres sont en cause : la simplification de la géométrie pour la construction du modèle ainsi que les conditions aux limites appliquées au film de cuivre (encastrement) (fig. 3.25), la non prise en compte de l'interface et la loi rhéologique utilisée pour le cuivre. La figure 3.28 montre une comparaison des profils numériques et expérimentaux du blister pour deux essais : échantillon A essai n° 3 et échantillon C essai n° 2. Sur le profil numérique correspondant à l'échantillon A (fig. 3.28a), on peut remarquer que l'extrémité du blister ne se déforme pas et reste horizontale, ce qui accentue la différence avec le profil expérimental. Cet effet disparaît pour les revêtements plus adhérents comme le montre la figure 3.28b.

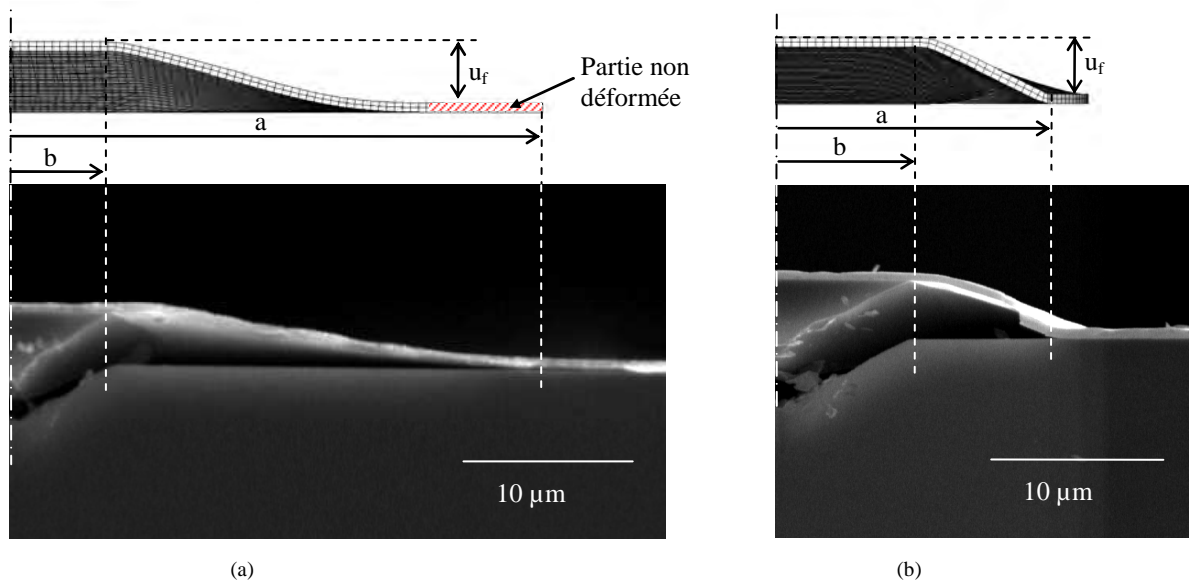


Figure 3.28 : Comparaison du profil déformé du blister dans le cas numérique (après relaxation) et dans le cas expérimental. (a) Echantillon A essai n° 3, (b) échantillon C essai n° 2.

Pour ces deux mêmes essais, les calculs ont également été effectués en utilisant, pour le cuivre, la loi de comportement avec écrouissage décrite dans l'équation 3.7 ($n = 0,5$; $B = 1$ GPa). Les différents profils du blister (numériques avec et sans écrouissage et expérimental) ont été superposés dans la figure 3.29. On constate que l'introduction d'un écrouissage adoucit le profil, en particulier au niveau de la jonction du revêtement avec le coin (fig. 3.29a). Cet effet est attendu du fait que l'écrouissage a tendance à répartir plus uniformément la déformation plastique. Pour les deux essais considérés, la forme numérique avec écrouissage est aussi plus proche de la forme réelle du blister, ce qui confirme, avec les résultats du chapitre II, que la couche de cuivre possède probablement une capacité d'écrouissage non négligeable, même à l'état non recuit.

Il est possible également que le cuivre soit sensible à la vitesse de déformation, ce qui pourrait influencer sur la forme du blister puisque l'essai de CSN met en jeu un processus de rupture très brutal, et donc une vitesse de déformation du revêtement probablement élevée.

L'écrouissage diminue par deux environ la valeur de W_A pour les deux essais considérés : les résultats donnent $0,91 \text{ J/m}^2$ pour l'échantillon A essai 3 (contre $1,94 \text{ J/m}^2$ sans écrouissage) et $2,38 \text{ J/m}^2$ pour l'échantillon C essai 2 (contre $4,61 \text{ J/m}^2$ sans écrouissage). Cette diminution de W_A est due au fait que la loi d'écrouissage introduite diminue la contrainte d'écoulement, et donc l'énergie plastique dissipée, pour les déformations inférieures à 9 % (cf. Chap. II), en comparaison avec la loi parfaitement plastique. Les résultats sur ABAQUS montrent que la plus grande partie du film de cuivre est soumise à une déformation plastique équivalente inférieure à 9 %. Seules de très petites zones, situées à l'arrière du coin de silicium, subissent une déformation supérieure.

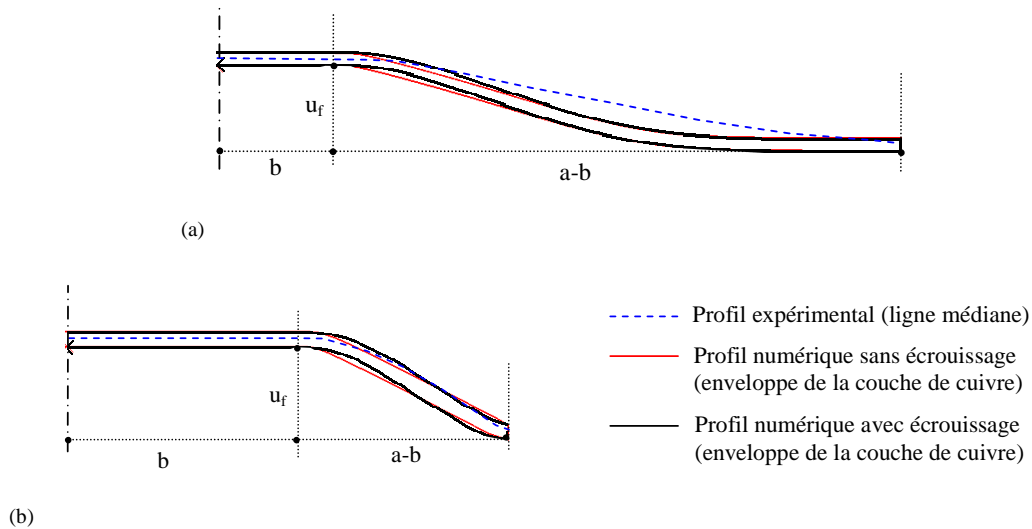


Figure 3.29 : Superposition des profils numériques (après relaxation) avec et sans écrouissage et du profil expérimental. (a) Echantillon A essai n° 3, (b) échantillon C essai n° 2.

5. Conclusion

La réalisation d'essais de CSN sur les échantillons élaborés par Alchimer a permis, d'une part, de développer la procédure expérimentale et l'analyse mécanique de cet essai, très peu étudié jusqu'à présent, et d'autre part, d'étudier l'influence du recuit sur l'adhérence des couches minces de cuivre déposées par la technologie *eG Seed*TM.

La procédure expérimentale de l'essai de CSN, bien que simple en apparence, s'est révélée finalement assez complexe de par la difficulté de contrôler la profondeur de pénétration de l'indenteur et donc le déplacement maximal du coin de silicium. Seul un positionnement très précis de l'indenteur, qui n'est pas facilité par la précision de l'appareil, associé à un plan de coupe très propre permet de maîtriser en partie le processus de rupture et délaminage très rapide. La réalisation de nombreux essais sur chaque échantillon est généralement indispensable pour obtenir les pénétrations désirées, et ainsi avoir une aire délaminée de taille conséquente sans pour autant déchirer le film de cuivre. L'essai de CSN est en effet fortement limité par la résistance mécanique de la couche mince vis-à-vis de son adhérence, rendant difficile l'étude de revêtements fortement adhérents. L'accroissement de l'épaisseur de la couche de cuivre pourrait être une solution à ce problème.

L'interprétation de l'essai est grandement facilitée par le fait de travailler directement sur une coupe transversale de l'échantillon. La mesure des dimensions du blister et la localisation de l'interface délaminée peuvent être effectuées directement après l'essai, sans traitement de l'échantillon, contrairement à la plupart des autres tests. L'évaluation de l'adhérence du revêtement par le biais du

rapport géométrique R apparaît comme une méthode fiable, rapide et reproductible. Les résultats présentés dans ce chapitre ont mis en évidence l'importance du recuit pour promouvoir l'adhérence à l'interface du cuivre de la barrière de tantale.

Le caractère très localisé de l'essai de CSN est également un avantage indéniable lorsqu'il s'agit d'étudier l'adhérence dans des structures à géométrie complexe, comme on les rencontre souvent en microélectronique. Les essais sur substrats gravés ont montré que la propagation de la fissure est influencée par la géométrie et l'orientation des motifs, et que les gravures augmentent l'adhérence apparente du revêtement.

La quantification de l'essai de CSN est un exercice plus délicat dans la mesure où il faut tenir compte de la dissipation plastique non confinée générée par le processus de délaminage. Le recours à une modélisation par éléments finis est indispensable. Contrairement aux précédents travaux sur ce sujet, nous avons démontré que la géométrie de l'essai ne peut pas être considérée comme axisymétrique et demande donc la réalisation d'un modèle en trois dimensions. Le taux critique de restitution d'énergie ne pouvant pas être calculé, nous avons utilisé l'énergie de déformation du blister par unité d'aire délaminée, W_A , pour quantifier l'adhérence du revêtement. Les résultats montrent que W_A est fortement corrélée à la distance d séparant l'indenteur de l'interface pour chaque essai. Néanmoins, à distance d égale, les calculs numériques confirment le classement des échantillons par le rapport géométrique R .

Notre simulation est cependant très approximative du fait que nous ne prenons pas en compte le rôle de l'interface entre le cuivre et le substrat dans le modèle. La seule solution pour effectuer un calcul exact serait de simuler la propagation de la fissure en utilisant des éléments de type cohésifs. Ces éléments permettraient de libérer progressivement les nœuds de l'interface en attribuant aux éléments une loi de résistance, comprenant une contrainte maximale et une énergie de décohésion. Il faudrait alors, par une méthode itérative, ajuster les paramètres de la loi de résistance interfaciale pour obtenir les dimensions du blister correspondant au cas expérimental.

Références bibliographiques

Elizalde (2003)

M.R. Elizalde, J.M. Sánchez, J.M. Martinez-Esnaola, D. Pantuso, T. Scherban, B. Sun, G.Xu, « Interfacial fracture induced by cross-sectional nanoindentation in metal–ceramic thin film structures », *Acta Mater.* 51 (2003) 4295-4305

Molina-Aldareguia (2006)

J.M. Molina-Aldareguia, I. Ocaña, D. González, M.R. Elizalde, J.M. Sánchez, J.M. Martínez-Esnaola, J. Gil-Sevillano, T. Scherban, D. Pantuso, B. Sun, G. Xu, B. Miner, J. He and J. Maiz, « Adhesion studies in integrated circuit interconnect structures », *Eng. Fail. Anal.* 14(2) (2006) 349-354

Ocaña (2006)

I. Ocaña, J.M. Molina-Aldareguia, D. Gonzalez, M.R. Elizalde, J.M. Sánchez, J.M. Martinez-Esnaola, J. Gil Sevillano, T. Scherban, D. Pantuso, B. Sun, G. Xu, B. Miner, J. He, J. Maiz, « Fracture characterization in patterned thin films by cross-sectional nanoindentation », *Acta Mater.* 54 (2006) 3453-3462.

Roy (2007)

S.Roy, E. Darque-Ceretti, E. Felder, H. Monchoix, « Cross-Sectional Nanoindentation for copper adhesion characterization in blanket and patterned interconnect structures: experiments and three-dimensional FEM modelling », *Int. J. Fract.* 144(1) (2007) 21-33.

Sánchez (1999)

J.M. Sánchez, S. El-Mansy, B. Sun, T. Scherban, N. Fang, D. Pantuso, W. Ford, M.R. Elizalde, J.M. Martinez-Esnaola, A. Martin-Meizoso, J. Gil-Sevillano, M. Fuentes and J. Maiz, « Cross-sectional nanoindentation : a new technique for thin film interfacial adhesion characterization », *Acta Mater.* 47(17) (1999) 4405-4413

Scherban (2003)

T. Scherban, D. Pantuso, B. Sun, S. El-Mansy, J. Xu, M.R. Elizalde, J.M. Sánchez and J.M. Martinez-Esnaola, « Characterization of interconnect interfacial adhesion by cross-sectional nanoindentation », *Int. J. Fract.* 119/120 (2003) 421–429

Sources Internet

[01] : Logiciel ABAQUS - <http://www.simulia.com/>

Chapitre IV. Mesure de l'adhérence des couches SiN et SiCN par micro-rayure et application de l'essai aux matériaux du biomédical

1. Introduction.....	118
1.1 Présentation de l'essai de rayure.....	118
1.2 Problématique scientifique liée aux couches SiN et SiCN, échantillons étudiés.....	119
2. Procédure expérimentale appliquée aux couches « cGTM Dielectric Cap ».....	120
2.1 Description de la procédure « rayure » sur le Nanoindenteur XP®	120
2.2 Détermination d'une force critique d'endommagement	123
3. Résultats avec différents traitements de surface Alchimer (échantillons SiN)	126
3.1 Classement des échantillons selon la force critique	126
3.2 Analyse des courbes de pénétration	129
3.2.1 <i>Influence du traitement de surface la pénétration.....</i>	<i>129</i>
3.2.2 <i>Dureté apparente en rayure et dureté normale</i>	<i>130</i>
4. Influence de l'épaisseur du revêtement (SiCN) et de l'état d'usure de la pointe.....	132
4.1 Influence sur la force critique	132
4.2 Influence sur la pénétration et la dureté apparente	133
4.3 Influence sur la pénétration critique et sur l'aire de contact critique.....	136
5. Interprétation par simulation numérique 3D	138
5.1 Objectifs de la simulation numérique	138
5.2 Description du modèle	138
5.2.1 <i>Géométrie</i>	<i>138</i>
5.2.2 <i>Maillage et rhéologie.....</i>	<i>141</i>
5.3 Etude des forces générées sur l'indenteur.....	142
5.3.1 <i>Mise en place de l'état stationnaire</i>	<i>142</i>
5.3.2 <i>Reconstruction des courbes force-pénétration</i>	<i>143</i>
5.3.3 <i>Comparaison avec l'indentation normale</i>	<i>145</i>
5.4 Etude des contraintes dans la couche SiCN et à l'interface	147
5.4.1 <i>Contraintes dans la couche SiCN.....</i>	<i>148</i>
5.4.2 <i>Contraintes interfaciales</i>	<i>150</i>
6. Application de l'essai de microrayure aux revêtements du biomédical	152
6.1 Protocole expérimental et échantillons étudiés.....	153
6.2 Comportement des couches polymères et détermination d'une force critique	154
6.3 Résultats	155
6.3.1 <i>Série 1 : mise en évidence de l'effet de la couche greffée</i>	<i>155</i>
6.3.2 <i>Série 2 : influence de la température de séchage</i>	<i>158</i>
7. Conclusion	159
7.1 Résultats obtenus sur les couches SiN et SiCN	159
7.2 Application de l'essai au biomédical	160

1. Introduction

1.1 Présentation de l'essai de rayure.

Le principe de l'essai de rayure est extrêmement simple : il consiste à déplacer une pointe dure parallèlement à la surface de l'échantillon, à vitesse constante et avec une force d'appui croissante. L'essai permet d'analyser, le plus souvent, des phénomènes d'endommagement tels que la fissuration du matériau ou le délaminage d'un revêtement. La détection de l'endommagement peut se faire par mesure de la profondeur de pénétration, de la force tangentielle, par détection acoustique ou par observation microscopique. On obtient alors une force normale critique, dénommée souvent « critical load L_c », matérialisant un point de discontinuité dans le comportement de l'échantillon. Différentes forces critiques peuvent aussi apparaître au cours d'un même essai, traduisant des étapes successives d'endommagement : c'est le cas de certains revêtements céramiques qui font apparaître une première force critique L_{c1} liée à la fissuration du film, suivie d'une seconde force critique L_{c2} plus élevée, caractérisant l'ablation totale du revêtement. De par sa facilité de mise en œuvre, l'essai de rayure est fréquemment employé dans de nombreux domaines, allant des peintures automobiles aux revêtements pour outils de coupe, ou encore pour la caractérisation des verres ophtalmiques et de ses différentes couches protectrices, comme en témoigne la thèse de Jean-Luc Bucaille (2001).

L'essai de rayure a été conçu dans les années 1950 par Heavens, pour caractériser l'adhérence de films minces métalliques déposés par vaporisation sous vide sur des isolants tels que le verre. Son analyse était alors purement qualitative dans le sens où il permettait de comparer la résistance de différents revêtements, par le biais de la force critique, sans informer directement sur l'adhérence interfaciale. Dix ans plus tard, Benjamin et Weaver (1960) ont proposé un modèle d'interprétation permettant de relier la force critique L_c avec les propriétés mécaniques de l'assemblage revêtement-substrat et avec l'adhérence interfaciale. Ce modèle n'est cependant valable que pour certains cas particuliers (films métalliques très minces sur substrat dur) et ne prend pas en compte l'influence de l'épaisseur du film, ni celle de la force tangentielle. De la même manière, les autres modèles analytiques qui ont pu être développés ne s'appliquent qu'à des cas spécifiques. La quantification de l'essai de rayure dépend en effet étroitement des matériaux étudiés et des très nombreux paramètres qui conditionnent l'apparition de la force critique (critère de détection, géométrie de l'indenteur, variation de la force normale par unité de déplacement etc.) (Darque-Ceretti et Felder (2003)). La tâche est rendue encore plus complexe par les nombreux modes de rupture qui peuvent se manifester, parfois conjointement, selon les conditions de l'essai et les matériaux étudiés (Bull (2006)). On peut citer pour le cas des revêtements durs : la fissuration à l'avant ou à l'arrière de l'indenteur, l'écaillage frontal ou latéral, le flambage du film... (Bull (1997)). Les calculs par éléments finis permettent aujourd'hui d'aborder l'analyse mécanique de l'essai de rayure, comme le prouvent certains travaux récents (Bucaille (2001), Li et Beres (2006)).

1.2 Problématique scientifique liée aux couches SiN et SiCN, échantillons étudiés

Comme nous l'avons évoqué brièvement dans le chapitre I, outre les travaux concernant le dépôt de la couche de germination de cuivre, Alchimer s'attache aussi aux couches de passivation ou « Capping Layers » SiN ou SiCN qui sont déposées sur le cuivre à la fin du procédé de métallisation. Pour promouvoir l'adhérence, un greffage chimique (cG^{TM}) de molécules fonctionnelles est effectué sur la couche de cuivre avant le dépôt de la couche de passivation. La mise au point du procédé baptisé « cG^{TM} Dielectric Cap » nécessite dans un premier temps de choisir un certain nombre de molécules, possédant une bonne affinité avec le cuivre et la couche SiN ou SiCN, et dont les propriétés électriques sont compatibles avec la fabrication des microprocesseurs. Dès les premiers résultats obtenus, l'essai de microrayure s'est présenté comme un outil indispensable pour évaluer l'adhérence des différents dépôts et sélectionner les molécules les plus adaptées à la problématique. D'autres mesures d'adhérence, par flexion quatre points, ont également été réalisées sur ces échantillons, mais le coût de revient extrêmement élevé et le nombre important de molécules à tester incitent à développer une méthode de mise en œuvre plus simple, plus rapide et moins coûteuse pour opérer une première sélection. L'essai de microrayure a donc été rapidement utilisé de manière systématique par Alchimer et de très nombreux échantillons ont été analysés au cours de cette thèse, correspondant à des conditions d'élaboration très variées.

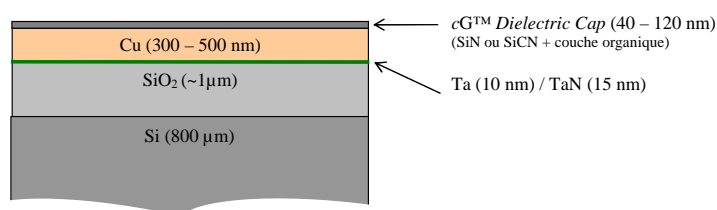


Figure 4.1 : Echantillons étudiés pour mesurer l'adhérence à l'interface Dielectric Cap/ Cu

Les échantillons étudiés sont des empilements plans (sans gravures) de type SiN ou SiCN/ Cu/ Ta /TaN /SiO₂/Si (fig. 4.1). Les couches SiN et SiCN sont obtenues par PECVD. Deux machines de dépôts ont été utilisées alternativement par Alchimer, en fonction des projets en cours, ce qui explique que l'étude porte sur deux revêtements différents. L'épaisseur de la couche de passivation est de 40 nm dans le procédé réel, mais comme nous le verrons dans le paragraphe 4, cette épaisseur est souvent trop faible pour permettre la détection d'un endommagement lors de l'essai de micro-rayure dans nos conditions de travail. La plupart des essais ont donc été réalisés sur des couches de 80 nm d'épaisseur, qui permettent d'obtenir de bons résultats. Afin de déterminer l'influence de l'épaisseur sur les résultats, nous avons réalisé une série d'essais sur des épaisseurs variant de 40 à 120 nm. Nous n'avons pu obtenir aucune information sur l'état de contrainte résiduel de ces différents dépôts, la littérature faisant sur ce point état de valeurs très diverses selon les paramètres de mise en œuvre, l'épaisseur et la composition chimique des films. Pour l'analyse mécanique de l'essai de microrayure, les contraintes résiduelles seront donc

considérées comme nulles.

L'épaisseur de la couche de cuivre varie, quant à elle, de 300 à 500 nm selon l'origine des échantillons et le type de polissage. Cette couche est déposée suivant le procédé traditionnel : dépôt de la couche de germination par PVD et de la couche supérieure par ECD.

Il faut remarquer que peu de travaux s'attachent à la caractérisation, par l'essai de micro ou nano-rayure, de couches d'épaisseur très faible, inférieure à 600 nm. La plupart d'entre eux concernent des revêtements très durs de type diamant et se rapprochent donc de notre problématique bien que ces films ne soient pas utilisés dans le domaine de la microélectronique (Beake (2005 et 2006), Huang (2001 et 2004)). Une autre particularité des échantillons d'Alchimer réside dans la présence de la couche de cuivre, de faible dureté, intercalée entre la couche SiN ou SiCN et le substrat, ce qui confère aux échantillons un comportement mécanique singulier.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à différentes séries d'essais, représentatives des cas de figure que nous avons pu rencontrer, sans entrer dans le détail des traitements chimiques opérés dans l'industrie ; l'objectif étant de mettre au point l'essai et son interprétation mécanique pour répondre au besoin de caractérisation d'Alchimer. Nous décrirons, dans le paragraphe 2, le mode opératoire de l'essai de microrayure sur le nanoindenteur XP[®] ainsi que la méthode de détermination de la force critique d'endommagement. Nous présenterons ensuite dans le paragraphe 3 quelques résultats pour différentes molécules greffées, dans le cas de revêtements de 80 nm de SiN. Nous nous attacherons alors, dans le paragraphe 4, à l'étude de l'influence de certains paramètres de l'essai (épaisseur de SiCN, usure de la pointe) sur les résultats. Le paragraphe 5 sera dédié à la simulation numérique de l'essai de microrayure, dans le but d'approfondir l'analyse mécanique de l'essai sur ces échantillons complexes. Dans le paragraphe 6, l'essai de microrayure sera appliqué aux couches polymères élaborées par AlchiMedics pour le revêtement de stents actifs.

2. Procédure expérimentale appliquée aux couches « *cGTM Dielectric Cap* »

2.1 Description de la procédure « rayure » sur le Nanoindenteur XP[®]

Le nanoindenteur possède plusieurs procédures d'essais prédéfinies et très complètes permettant de réaliser des essais de rayure et des mesures de topographie par profilométrie. La force est appliquée avec la tête d'indentation, comme présenté dans le chapitre II, et la platine porte-échantillon peut être déplacée dans toutes les directions souhaitées, et à vitesse contrôlée. La procédure utilisée pour caractériser les revêtements d'Alchimer comporte quatre étapes distinctes : la mesure du profil initial de la surface, l'étape de rayure, la mesure du profil final en fond de rayure et enfin la mesure du profil transversal de la rayure.

La mesure du profil initial s'effectue avec une force d'appui F_{prof} très faible, de l'ordre de 25 à 50 μ N, et permet d'obtenir la courbe de topographie de la surface à l'endroit où doit être effectuée la rayure. Suite à ce balayage initial, l'indenteur revient à la position d'origine pour effectuer l'étape de rayure, qui peut être à force constante ou à force croissante, pour citer les cas les plus courants. Le

déplacement vertical de l'indenteur est mesuré tout au long de l'essai, ce qui constitue la courbe de déplacement brut en fonction de la distance rayée. Cette courbe est corrigée automatiquement en retranchant le profil initial, afin de s'affranchir des défauts de forme et de planéité de la surface. On obtient alors la courbe de déplacement vertical réel h par rapport à la surface. Cette courbe est appelée « *penetration curve* », mais correspond, plus exactement, à la pénétration de l'indenteur dans le matériau additionnée au cé dage élastique de l'échantillon. Le profil final en fond de rayure, mesuré avec une très faible force d'appui, permet de connaître la profondeur résiduelle du sillon h_r et donc de visualiser le retour élastique du matériau après correction avec le profil initial. Ces différentes étapes peuvent être visualisées sur la figure 4.2, qui présente les courbes d'un essai de rayure réalisé sur un échantillon étalon de silice fondue. On remarquera que, pour une rayure de longueur d , le programme effectue un pré-profil et un post-profil sur une longueur de $0,2d$ probablement pour stabiliser la pointe et faciliter la visualisation des courbes. Le profil transversal permet quant à lui de visualiser la forme du sillon et les bourrelets latéraux, il peut être effectué à la distance voulue par rapport au début de la rayure. Il peut être particulièrement utile pour visualiser le comportement des matériaux homogènes, mais ne présente pas de grand intérêt pour étudier le délaminage d'une couche mince.

L'ensemble de ces trois profils longitudinaux et du profil transversal fournit donc des données très complètes sur la déformation des matériaux et permet de détecter avec précision un point de rupture. L'appareil fournit également la force tangentielle au cours de l'essai qui peut être utile pour caractériser un changement de régime suite à un endommagement ou à la pénétration dans un autre matériau. Dans les gammes de force appliquées pour nos essais, la force tangentielle est très bruitée et présente une grande variabilité d'un essai à l'autre, probablement par manque de sensibilité du capteur de force. Elle ne sera donc pas utilisée dans la thèse.

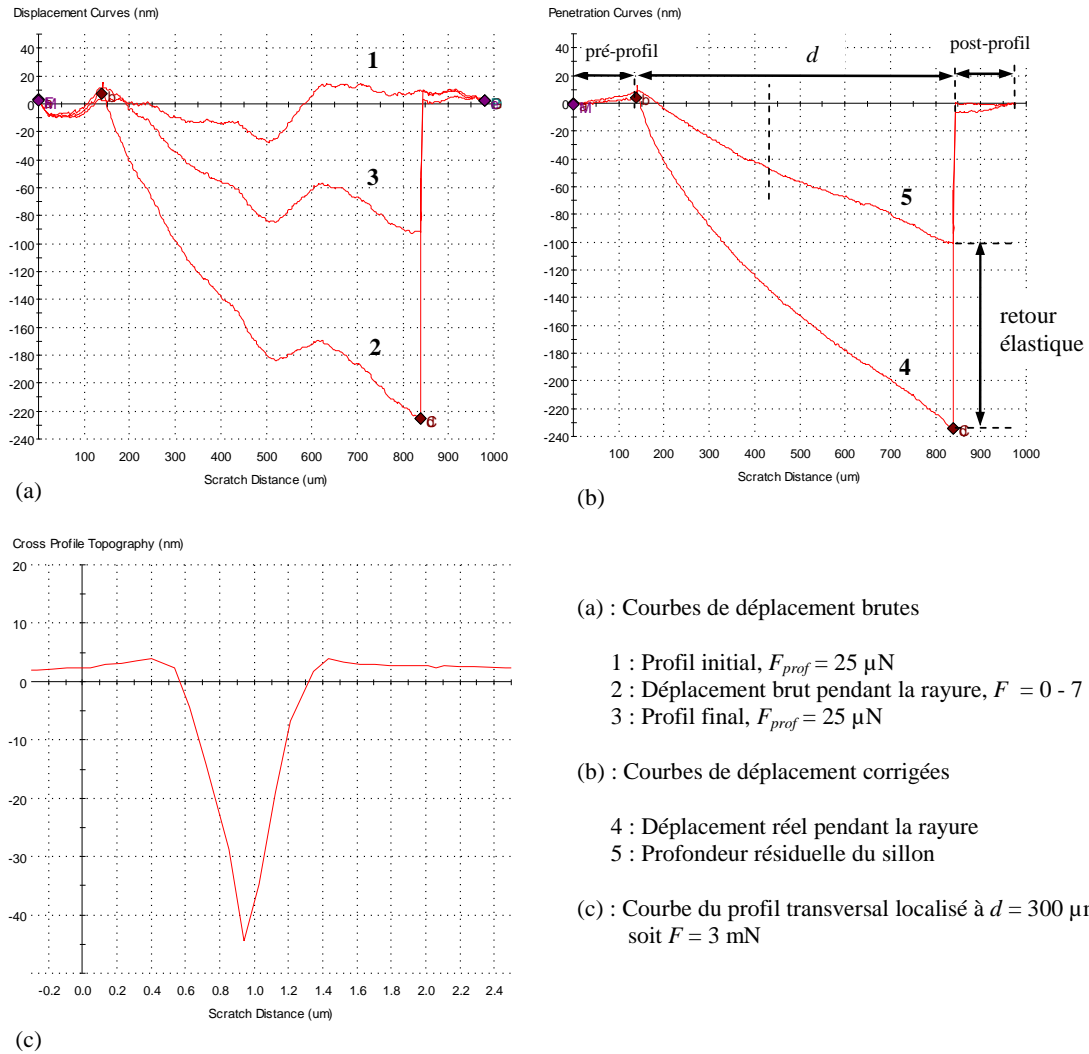


Figure 4.2 : Présentation des différents profils obtenus au cours de la méthode de rayure sur le Nanoindenteur XP®. Exemple d'un essai réalisé sur la silice fondue avec une vitesse de translation $V = 10 \mu\text{m/s}$.

Pour chaque série d'essais, les paramètres principaux à définir sont donc la longueur de rayure d , la force normale à appliquer en début (F_0) et fin de rayure (F_{max}), la vitesse de translation de l'échantillon V et la force d'appui pour les phases de mesure du profil F_{prof} . Il est aussi nécessaire de définir l'orientation de la rayure ; en utilisant une pointe Berkovich, deux choix s'offrent alors à nous : la rayure « face en avant » ou « arête en avant » (fig. 4.3). Les deux orientations sollicitent de manière différente le matériau, la rayure « face en avant » ayant plutôt tendance à repousser la matière à l'avant de l'indenteur alors que la rayure « arête en avant » facilite la pénétration du diamant, repoussant la matière sur les côtés comme l'étrave d'un bateau, et offrant un angle d'attaque plus faible avec la surface.

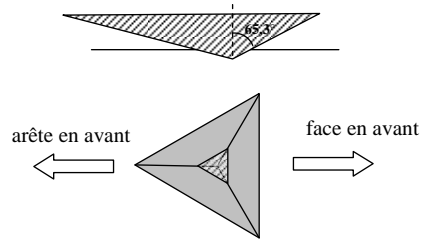


Figure 4.3 : Orientations « face en avant » et « arête en avant » lors d'une rayure avec une pointe Berkovich

2.2 Détermination d'une force critique d'endommagement

Pour tous les échantillons étudiés dans ce chapitre, la longueur de rayure est fixée à 500 μm avec une vitesse de translation de l'échantillon de 10 $\mu\text{m/s}$. La force d'appui croît de manière linéaire avec la distance rayée, allant de 0 mN en début de rayure à 5 mN en fin de rayure. Concernant l'orientation de la rayure, le choix retenu est celui de l'arête en avant qui permet d'obtenir une décohésion bien visible et reproductible des couches SiN et SiCN. Nous verrons par contre, dans le paragraphe 6, que sur les revêtements polymère, beaucoup plus mous, seule la rayure « face en avant » permet d'obtenir le délaminage du film.

La figure 4.4a présente une superposition de trois courbes obtenues lors d'un essai sur un revêtement SiN de 80 nm : la courbe de force normale appliquée F , la courbe de déplacement réel pendant la rayure h et la courbe de profondeur résiduelle du sillon h_r . Un point de discontinuité est clairement identifiable sur les courbes h et h_r , caractérisé par l'apparition d'un bruit important. Cette discontinuité correspond, pour cet exemple, à une distance rayée de 385 μm , à laquelle il faut retirer les 100 premiers microns de pré-profil. On obtient donc un point critique situé à 285 μm du début de la rayure, ce qui correspond à une force d'appui critique $F_c = 2,85$ mN et une pénétration critique pendant la rayure $h_c = 120$ nm. L'observation microscopique du sillon (fig. 4.4b) montre que cette discontinuité correspond précisément au point de rupture et de délaminage de la couche de SiN. On peut aussi remarquer que les perturbations sont plus visibles et apparaissent légèrement plus tôt sur la courbe h_r que sur la courbe h . Cela peut s'expliquer par le fait que la force normale importante appliquée pendant la phase de rayure ne permet pas de déceler les premiers phénomènes d'endommagement, alors que la mesure du profil final, à force plus faible, augmente la sensibilité aux irrégularités de surface.

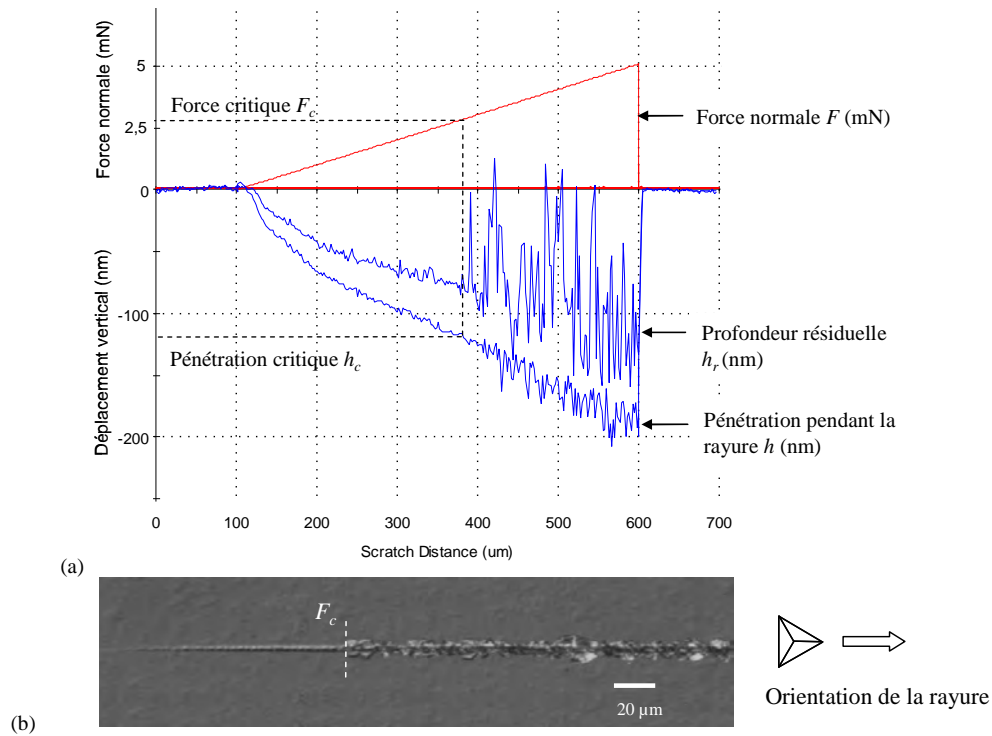


Figure 4.4 : (a) Exemple de courbes obtenues lors d'un essai de microrayure sur une couche de 80 nm de SiN. (b) Observation du point d'endommagement du revêtement au microscope optique.

Des observations à plus fort grossissement au MEB ont été réalisées afin de visualiser l'endommagement subi par le revêtement. Les clichés de la figure 4.5 montrent qu'au niveau du point critique, le revêtement délamine brutalement, formant des écailles de part et d'autre de la ligne centrale du sillon. Ces images proviennent d'un échantillon de 80 nm de SiN dont la force critique moyenne a été mesurée à 2,28 mN. Des observations en électrons rétro-diffusés (BSE) ont été effectuées afin de visualiser les contrastes chimiques : la couche sous-jacente, visible dans les zones écaillées, apparaît en blanc (fig. 4.8b) et possède donc un poids atomique plus élevé que le SiN. Cette couche est donc sans aucun doute le substrat de cuivre. Ces constatations permettent d'affirmer que la force critique F_c correspond bien à la rupture de la couche de SiN accompagnée de son délaminage. Par conséquent, elle dépend à la fois de la résistance mécanique du film et de la tenue de l'interface. Les observations ne permettent pas de définir une chronologie dans la décohésion du film ; la fissuration et le délaminage interfacial semblent apparaître simultanément. L'essai de microrayure permet donc de qualifier la « résistance à la rayure » des revêtements et nous prendrons soin dans ce chapitre de ne pas utiliser le terme adhérence abusivement.

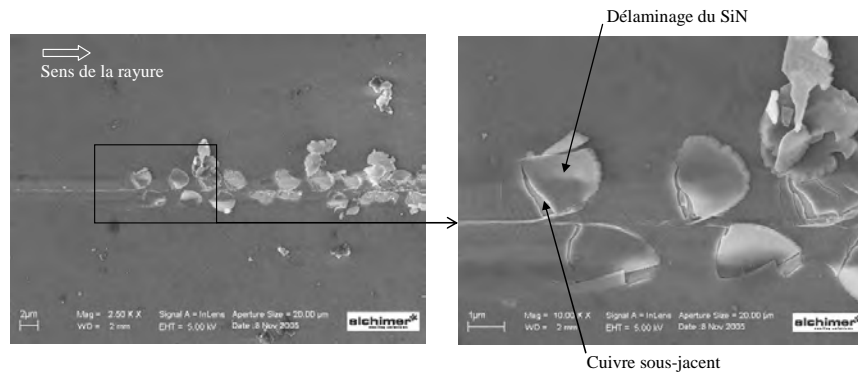


Figure 4.5 : Observation au MEB du point de délaminage sur une couche SiN de 80 nm ($F_c = 2,28$ mN)

Dans de nombreux cas, le point d'endommagement n'est pas aussi bien défini et on peut observer le long du sillon des défauts ponctuels, apparaissant à des forces très inférieures à F_c (fig. 4.6). Ces défauts peuvent être des zones de faibles dimensions simplement délaminées, formant des cloques, ou bien des zones écaillées (délaminage et détachement), notamment pour les forces plus élevées. Ils sont probablement dus à des faiblesses locales du revêtement et sont plus ou moins visibles sur les courbes de pénétration. Ils peuvent parfois rendre difficile la détermination exacte de F_c . On peut remarquer également que le revêtement se fissure longitudinalement au centre du sillon, bien avant l'apparition du point critique, à cause de la concentration de contraintes générée par la pointe de l'indenteur. Cette fissure favorise probablement l'apparition des défauts ponctuels pour les forces d'appui inférieures à F_c .

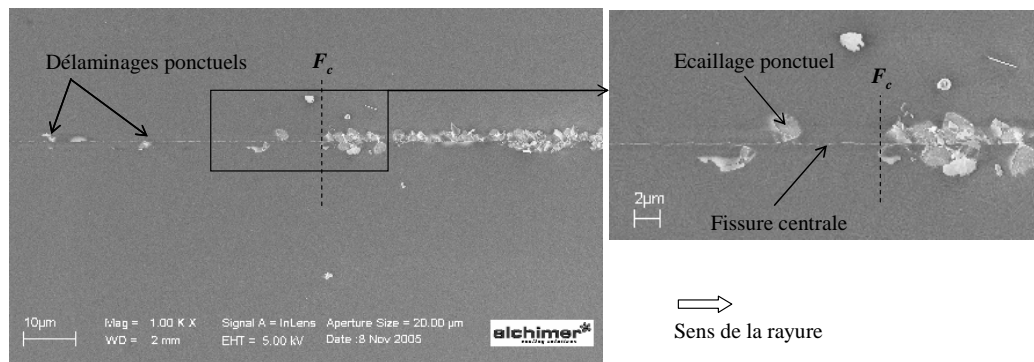


Figure 4.6 : Observation au MEB des défauts ponctuels apparaissant pour des forces inférieures à F_c (échantillon SiN de 80 nm – $F_c = 2,30$ mN)

Certains échantillons présentent une zone cloquée, étendue sur plusieurs microns, précédant le point critique. Ce phénomène est clairement visible sur les clichés de microscopie optique, comme en témoigne la figure 4.7 : on peut noter, peu avant la force critique, une zone blanche traduisant un relief. Les images au MEB de la figure 4.8 confirment qu'il s'agit bien d'une zone délaminée au bord du sillon, mais qui n'est pas nécessairement symétrique. Ce cloquage est principalement observé sur les échantillons à faible force critique, mais n'apparaît pas de manière systématique. La force critique caractérisant l'écaillage total du revêtement reste donc le critère le plus approprié pour qualifier les échantillons. Les nombreux essais réalisés ont montré que, sur un même revêtement, F_c est reproductible, l'écart type ne dépassant pas

10 % excepté pour les couches les plus résistantes (à partir de 3,5 mN), où la mesure devient plus délicate. Ce point sera discuté en détail dans le paragraphe 3. Toutes ces observations sont valables aussi bien pour les couches de SiN que pour les couches de SiCN. Aucune différence de comportement du point de vue phénoménologique n'a pu être décelée entre ces deux matériaux.

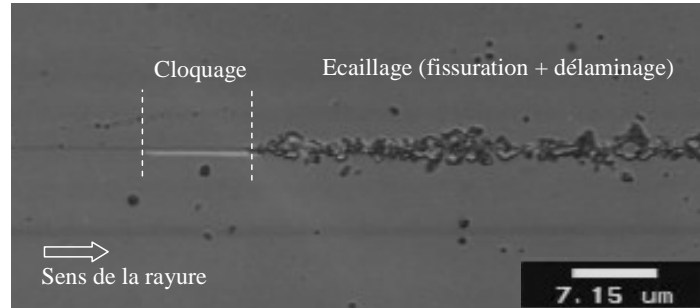


Figure 4.7 : Observation au microscope optique du cloquage précédant le point de rupture du revêtement (échantillon SiN de 80 nm – $F_c = 2$ mN)

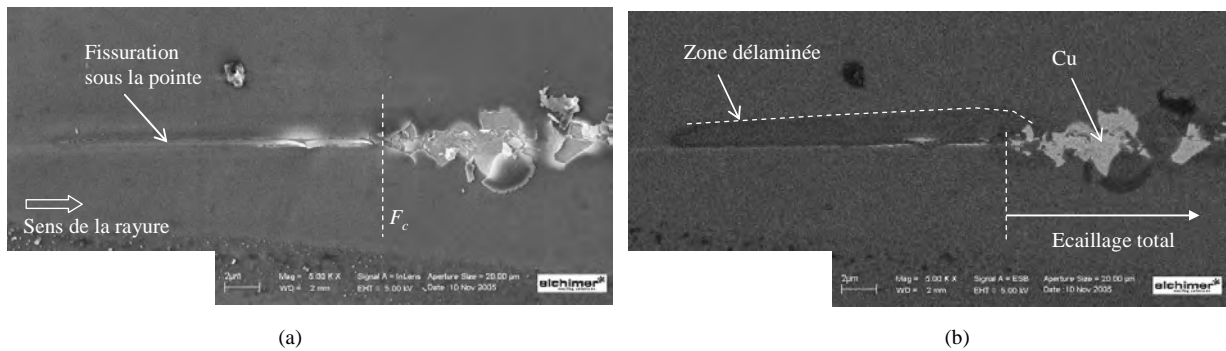


Figure 4.8 : Clichés MEB autour du point de rupture, visualisation du cloquage et de la fissuration centrale du revêtement avant F_c (échantillon SiN de 80 nm – $F_c = 2$ mN). (a) Image en électrons secondaires, (b) image en électrons rétro-diffusés (BSE)

3. Résultats avec différents traitements de surface Alchimer (échantillons SiN)

3.1 Classement des échantillons selon la force critique

L'essai de microrayure a donc été utilisé sur de nombreux échantillons pour évaluer la performance de différentes molécules pour le procédé cGTM. L'essai est interprété de manière semi-quantitative par le biais de la force critique F_c , qui représente la force maximale supportée par le revêtement sans endommagement majeur. Comme exposé dans le paragraphe précédent, l'écaillage met en jeu aussi bien la résistance mécanique de la couche mince que son adhérence avec le substrat. Il est donc primordial, pour pouvoir évaluer l'effet du greffage chimique, de comparer des couches de même nature et de même épaisseur. Dans ce paragraphe, tous les essais sont réalisés avec la même pointe Berkovich.

Le point critique peut être relevé sur les courbes de pénétration ou sur les images microscopiques, en mesurant la distance séparant le point d'écaillage de la fin de la rayure. La figure 4.9 présente les résultats

d'une série d'essais sur des échantillons de 80 nm de SiN. Huit traitements de surface ont été étudiés, représentés par les échantillons 1 à 8. Dans le cas de l'échantillon 9, la couche SiN a été déposée directement sur la couche de cuivre sans traitement de surface, cet échantillon est donc utilisé comme référence. Trois rayures ont été effectuées sur chaque échantillon et nous avons reporté sur le graphique les valeurs de F_c relevées sur les courbes (en bleu) et sur les images microscopiques (en rose). On constate une faible dispersion des résultats et une bonne corrélation entre les deux moyens de mesures. Les forces critiques moyennes sont comprises entre 1,7 mN environ pour les échantillons 2 et 9 et 2,8 mN pour les échantillons 5 et 7 qui présentent la meilleure résistance à la rayure. Les échantillons ayant subi un traitement de surface, excepté le n° 2, présentent une force critique supérieure à celle de l'échantillon de référence n° 9.

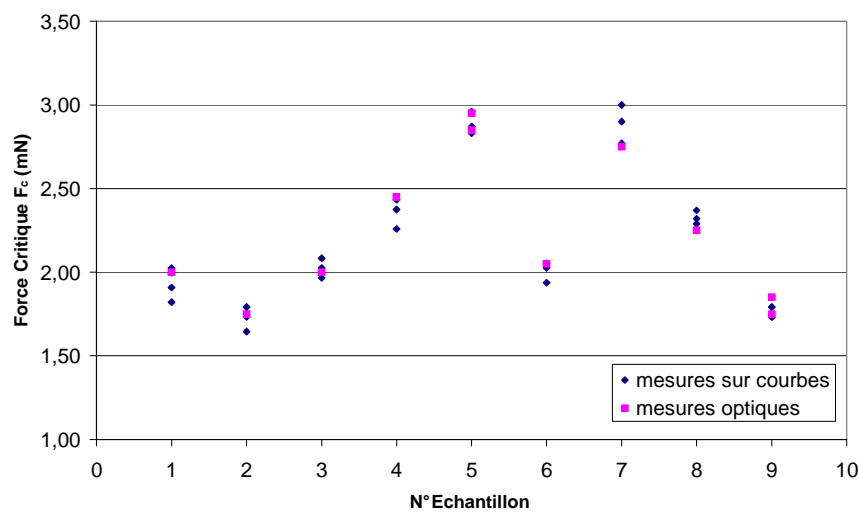


Figure 4.9 : Résultats d'une série d'essais sur neuf échantillons de SiN 80 nm (trois rayures sont réalisées sur chaque revêtement).

Les images obtenues avec le microscope du nanoindenteur permettent d'observer rapidement les rayures et de vérifier la validité et la cohérence des résultats. Le faible grossissement offre l'avantage de pouvoir visualiser la totalité de la portion écaillée et de mesurer la distance entre le point d'écaillage et la fin de la rayure, ce qui permet de retrouver visuellement la valeur de F_c . La figure 4.10a présente trois clichés obtenus pour les échantillons 9, 4 et 5, classés par ordre de force critique croissante. On remarque que plus F_c est faible, plus la largeur du sillon est importante, traduisant des écailles de plus en plus grandes et nombreuses. Des observations à plus fort grossissement au MEB peuvent être utiles pour localiser avec plus de précision le point critique, elles permettent également d'analyser plus en détail la morphologie du sillon. Les images de la figure 4.10b confirment l'impression laissée par les clichés du nanoindenteur : dans le cas des revêtements à faible force critique, l'écaillage est très prononcé alors que sur les revêtements présentant une force critique élevée, les écailles sont de petites dimensions et peu nombreuses. La morphologie du sillon corrobore donc très bien le classement des échantillons par la force critique.

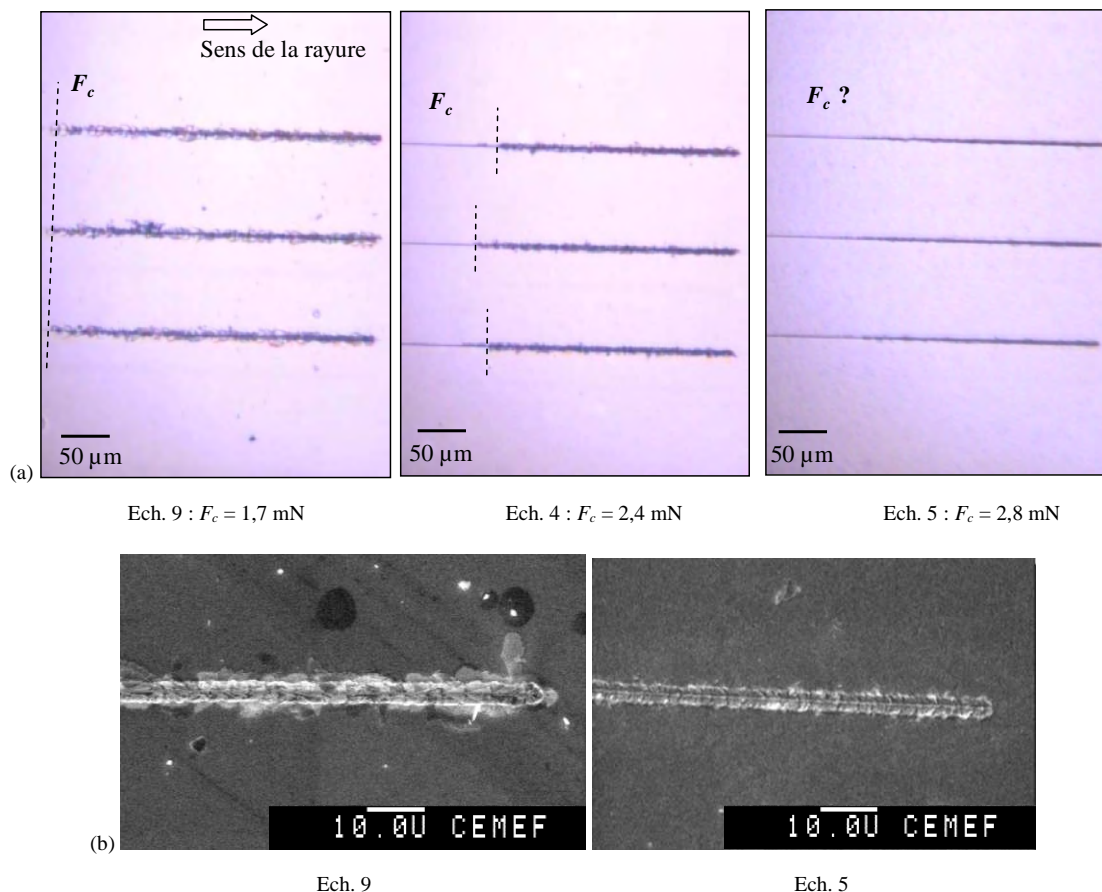


Figure 4.10 : (a) Clichés obtenus avec l'objectif du nanoindenteur sur les échantillons 9, 4 et 5.
(b) Images MEB d'une rayure sur les échantillons 9 et 5.

Ces essais ont permis à Alchimer de choisir les molécules les plus adaptées et de développer un traitement de surface performant pour le dépôt des couches de passivation. L'essai de microrayure possède cependant ses limites : dans le cas des revêtements les plus résistants, il peut être difficile, voire impossible, d'identifier une discontinuité sur les courbes de pénétration ou de localiser un point d'écaillage sur les images microscopiques, l'endommagement se faisant de manière progressive. Les trois séries de courbes de la figure 4.11 illustrent bien ce problème. Elles présentent les courbes obtenues pour trois échantillons d'adhérence croissante, notés 10, 11 et 12. La courbe (a) correspond à un échantillon moyennement adhérent (n°10), de force critique $F_c = 2,9$ mN. Elle montre un point de rupture très brutal à une distance de 290 μm depuis le début de la rayure. La courbe (b) correspond à un cas « limite » (éch. n°11) pour lequel il est difficile de localiser précisément le premier endommagement, bien que la courbe présente des irrégularités. En multipliant les essais, la force critique a pu être établie pour cet échantillon à environ 3,5 mN, mais avec une grande incertitude, évaluée à $\pm 0,5$ mN. La courbe (c) correspond à un échantillon très résistant (n° 12) pour lequel il n'a pas été possible de déterminer F_c . Les courbes de pénétration et de rugosité ne présentent qu'un bruit minime et qui apparaît de manière progressive. L'augmentation de la force maximale appliquée F_{max} n'apporte pas de solution : nous avons réalisé des essais avec des forces plus élevées (jusqu'à 40 mN) en prenant soin de conserver le même rapport F_{max}/d (d étant la distance rayée), mais aucune discontinuité n'a pu être observée. Les observations

microscopiques révèlent une fissuration de la couche sous l'indenteur, mais aucun délaminage apparent. Des essais de rayure « face en avant », censés solliciter plus fortement le revêtement, ont aussi été effectués sur différents échantillons. Cette orientation n'a pas non plus permis de détecter de force critique sur les couches très résistantes. De plus, sur les autres revêtements, il a été constaté une moins bonne reproductibilité des mesures de F_c par rapport à la configuration initiale « arête en avant ».

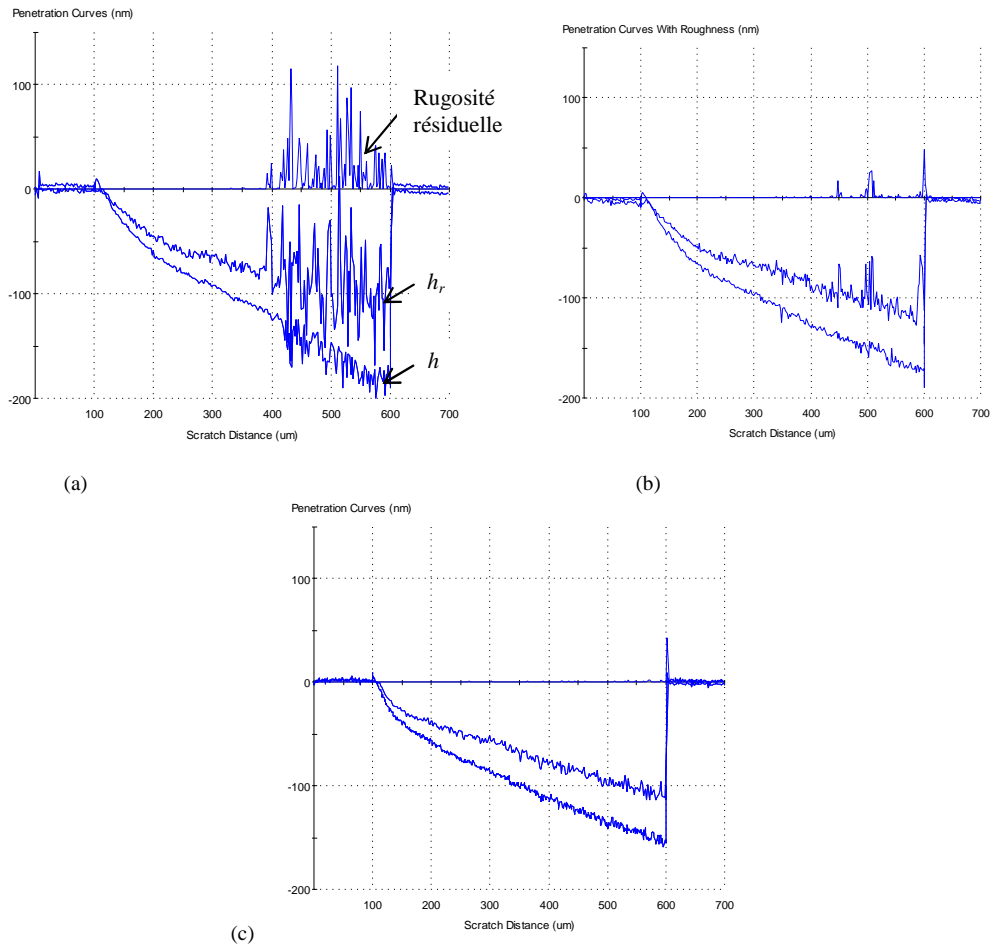


Figure 4.11 : Courbes de pénétration et de rugosité obtenues sur trois échantillons (SiN 80 nm) : (a) Ech.10 - $F_c = 2,9 \pm 0,05 \text{ mN}$; (b) Ech.11 - $F_c = 3,5 \pm 0,5 \text{ mN}$; (c) Ech.12 - F_c non mesurable.

3.2 Analyse des courbes de pénétration

3.2.1 Influence du traitement de surface sur la pénétration

L'analyse mécanique de l'essai commence par une étude plus approfondie des courbes force-pénétration, en dehors de la zone perturbée par l'endommagement. Suite aux nombreuses séries d'essais réalisées, nous avons constaté que les courbes sont sensiblement identiques, quelle que soit la force critique mesurée. Le traitement de surface n'a donc pas de répercussions significatives sur la réponse mécanique « macroscopique » du système. La figure 4.12 présente les valeurs de pénétration relevées

pour une force appliquée de 2 mN au cours de six campagnes d'essais sur des échantillons SiN de 80 nm. Cette force de 2 mN a été choisie puisqu'elle est inférieure à la force critique pour tous les échantillons. Pour chaque essai, nous avons tracé les valeurs de $h(2\text{ mN})$ et de $h_r(2\text{ mN})$ en fonction de la force critique de l'échantillon. Cette méthode permet de comparer le comportement de plusieurs échantillons sans superposer l'intégralité des courbes force-pénétration, ce qui serait illisible. Le graphique montre bien qu'il n'y a pas d'influence de la force critique sur ces deux valeurs de pénétration. On peut donc tirer une pénétration moyenne pendant la rayure $h_{\text{moy}}(2\text{ mN}) = 102 \pm 5,8\text{ nm}$ et une profondeur résiduelle moyenne du sillon $h_{r\text{ moy}}(2\text{ mN}) = 65 \pm 5\text{ nm}$. On remarque également que la pénétration pendant la rayure à 2 mN est déjà supérieure à l'épaisseur de la couche de SiN, du fait de la présence de la couche de cuivre qui possède une dureté et un module de Young plus faibles que le SiN. Ces différentes valeurs montrent aussi que l'usure de la pointe est suffisamment lente pour assurer une constance des résultats sur plusieurs séries d'essais. Il est cependant important d'évaluer l'impact de l'usure de la pointe à plus long terme sur les résultats, ce qui fera l'objet de la section 4 de ce chapitre.

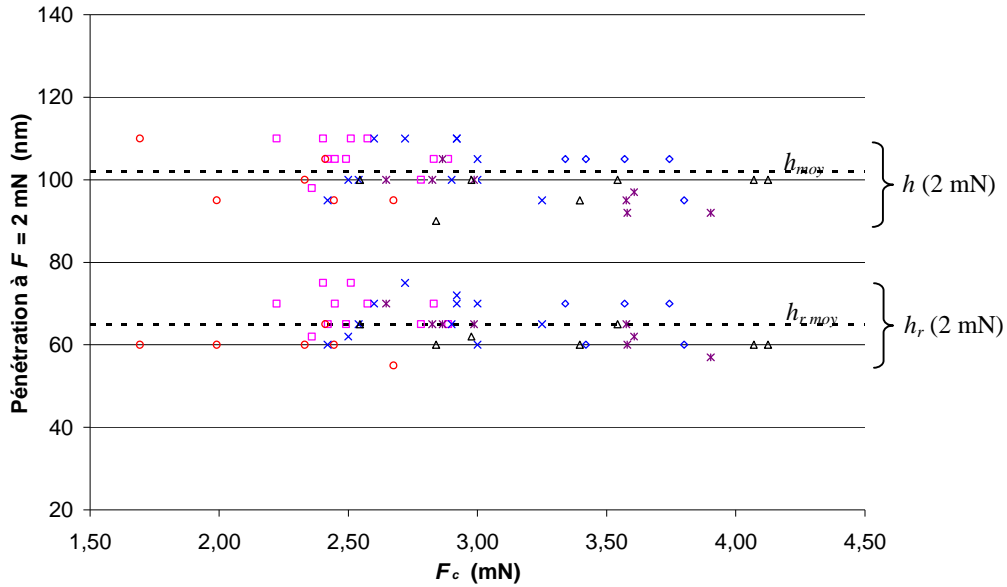


Figure 4.12 : Pénétration pendant la rayure (h) et profondeur résiduelle du sillon (h_r) relevées à $F = 2\text{ mN}$ pour différentes séries d'essais (SiN 80 nm).

3.2.2 Dureté apparente en rayure et dureté normale

En considérant qu'en rayure « arête en avant » l'indenteur prend appui sur les deux tiers de sa surface (deux faces sur trois sont en contact avec le matériau), on peut définir la dureté apparente en rayure comme suit :

$$H_{\text{app}} = \frac{F}{(2/3)A(h)} \quad \text{eq. 4.1}$$

F étant la force normale appliquée, et $A(h)$ la fonction d'aire de l'indenteur, h étant le déplacement vertical de l'indenteur pendant la rayure (cf. chap.II).

Pour ces calculs, la hauteur de contact entre l'indenteur et l'échantillon est supposée égale à la pénétration, c'est-à-dire que nous ne prenons pas en compte l'effet d'un éventuel bourrelet ou affaissement de la surface sous l'indenteur (cf. Chap.II §5). La figure 4.13 présente les courbes de dureté apparente de trois échantillons de SiN 80 nm. Nous avons choisi des échantillons dont la force critique est très élevée afin de ne pas avoir de perturbations sur les courbes. La pointe a été calibrée dans la silice en indentation normale suivant la méthode décrite dans le chapitre II. Les coefficients obtenus sont : $C_0 = 35,8$; $C_1 = 3718,96$; $C_2 = 742,62$; $C_3 = -3529,37$; $C_4 = -3416,71$. On notera que la fonction d'aire est très différente de la fonction d'aire théorique ($C_0 = 24,56$, C_n ($n > 0$) = 0). Un tel résultat n'est pas étonnant du fait que cette pointe a été utilisée exclusivement en rayure et se trouve donc probablement très usée. Les trois courbes de dureté apparente sont presque superposées et les valeurs moyennes oscillent entre 3,2 et 4,5 GPa environ. L'évolution de la dureté traduit un comportement quasiment homogène ; on note néanmoins une cuvette pour $h < 100$ nm, ce qui correspond à $F < 2$ mN. L'effet de l'arrondi de la pointe se fait sentir, quant à lui, jusqu'à environ 40 nm de pénétration.

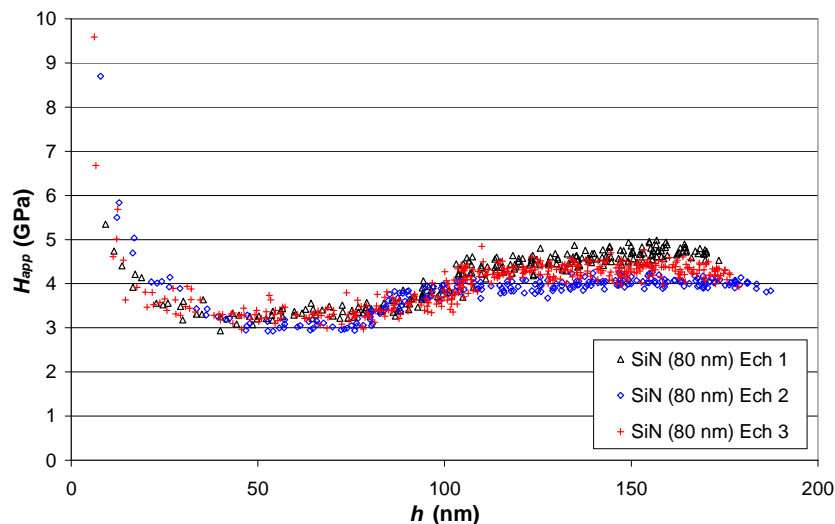


Figure 4.13 : Dureté apparente calculée sur trois échantillons de SiN 80 nm.

Des essais de nanoindentation normale (cf. Chap.II) ont également été effectués sur ces échantillons avec la même pointe Berkovich. Les résultats, présentés en figure 4.14, donnent une dureté environ deux fois plus faible que la dureté apparente en rayure, mais l'allure des courbes est similaire. La différence entre la dureté normale et la dureté en rayure a déjà été étudiée dans la littérature (Bucaille (2001)) et conduit à des observations similaires. Les valeurs oscillent entre 1,5 et 1,8 GPa. La croissance des valeurs de dureté avec la pénétration peut être attribuée, comme le montrent les résultats du chapitre II, à l'écrouissage de la couche de cuivre supportant la couche de SiN. Cela pourrait également expliquer la croissance de la dureté H_{app} constatée sur la figure 4.13.

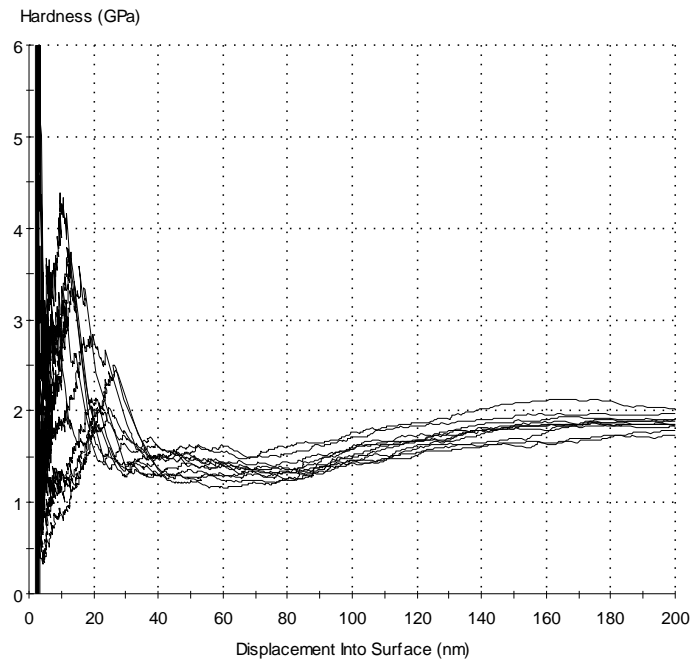


Figure 4.14 : Courbes de dureté obtenues en nanoindentation normale sur un échantillon SiN 80 nm.

4. Influence de l'épaisseur du revêtement (SiCN) et de l'état d'usure de la pointe

4.1 Influence sur la force critique

La force critique étant liée à un processus d'endommagement complexe mettant en jeu la résistance du revêtement, il est important d'étudier l'influence de l'épaisseur de la couche dure sur les résultats de l'essai de microrayure. Les échantillons utilisés dans ce chapitre sont des couches SiCN d'épaisseurs 40, 60, 80, 100 et 120 nm, sans traitement de surface du cuivre. Afin de déterminer également l'impact de l'usure de l'indenteur, nous avons comparé les résultats obtenus avec la même pointe (dénommée « pointe A ») à deux dates différentes (07/03/2006 et 28/11/2006) et avec une seconde pointe, beaucoup moins usée, dénommée « pointe B ». Environ neuf mois séparent les deux séries d'essais avec la pointe A, ce qui représente une altération importante de la forme du diamant, du fait de l'utilisation intensive de cette pointe en microrayure sur les couches dures (plusieurs centaines d'essais). Les mêmes échantillons ont été utilisés à ces deux dates, les matériaux étant stables dans le temps.

La figure 4.15 présente l'évolution des forces critiques en fonction de l'épaisseur de la couche SiCN pour les trois états de pointe. Seule la pointe B a permis de mesurer F_c sur la couche de 40 nm d'épaisseur, l'endommagement du film n'ayant pas pu être décelé lors des deux séries d'essais avec la pointe A. Les courbes font apparaître une croissance très nette de F_c avec l'épaisseur de la couche SiCN quel que soit l'état de la pointe. En première approximation, cette augmentation semble linéaire. La croissance moyenne de F_c , entre 60 et 120 nm d'épaisseur, est de l'ordre de 50 % pour la série A (07/03) et la série B et de 35 % environ pour la série A (28/11).

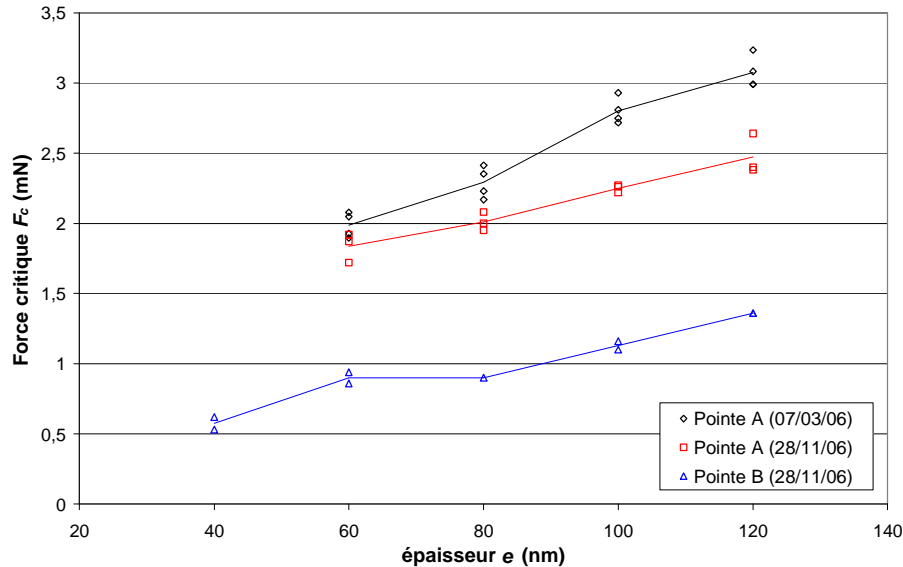


Figure 4.15 : Evolution de la force critique avec l'épaisseur de la couche SiCN pour trois états d'usure de la pointe Berkovich.

Cette constatation montre que l'augmentation de l'épaisseur de la couche SiCN augmente sa résistance mécanique, et a pour effet d'accroître la force critique d'endommagement, indépendamment de l'adhérence interfaciale. Par contre, aucune évolution logique de F_c avec l'usure de la pointe ne peut être tirée de ces résultats : la dégradation de la pointe A fait diminuer les valeurs de F_c alors que la pointe B, moins usée, donne des forces critiques encore plus faibles. Il faut cependant prendre des précautions face à ces conclusions du fait que nous ne connaissons pas la géométrie réelle des pointes.

Les observations microscopiques montrent que l'endommagement du film est identique quelle que soit la pointe utilisée. La morphologie du sillon est similaire à celle présentée dans la section 2.2. L'écaillage est de plus en plus visible au fur et à mesure que l'épaisseur de SiCN augmente, ce qui facilite la détection de F_c aussi bien sur les courbes que sur les clichés microscopiques. Pour les épaisseurs de 40 et 60 nm, les écailles sont de très petite taille, ce qui explique qu'il est plus difficile de localiser avec précision le point critique.

4.2 Influence sur la pénétration et la dureté apparente

Quelle que soit l'épaisseur de la couche SiCN, les courbes de pénétration conservent une forme générale identique à celle constatée sur les couches SiN de 80 nm. L'influence de l'épaisseur de SiCN et de l'état de la pointe sur les valeurs de pénétration peut être étudiée en relevant h et h_r pour une force d'appui de 2 mN, dans les différents cas de figure, comme effectué dans la section 3.2. Les valeurs de h (2 mN) reportées sur la figure 4.16 montrent que la pénétration pendant la rayure h n'évolue que très faiblement avec l'épaisseur du film. La tendance la plus nette est observée dans le cas de la pointe B, où l'on observe une augmentation, mais cette augmentation de h (2 mN) n'est que de 17 % pour des épaisseurs passant de 40 à 120 nm.

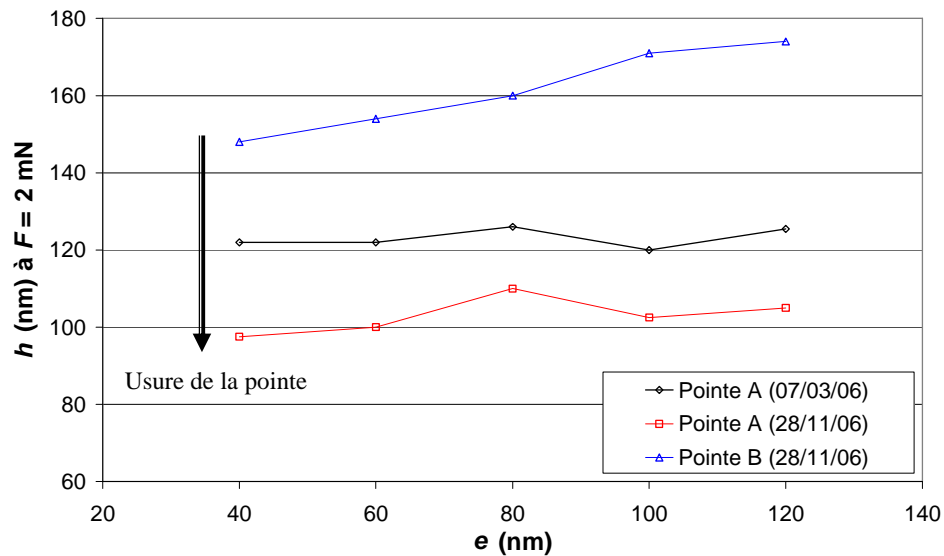


Figure 4.16 : Pénétration pendant la rayure, relevée à $F = 2 \text{ mN}$, en fonction de l'épaisseur de la couche SiCN et de l'usure de la pointe

L'influence de l'état de la pointe est au contraire très claire : la pénétration diminue quand l'usure de la pointe s'accroît. Pour une épaisseur de film de 80 nm, $h (2 \text{ mN})$ passe de 160 nm avec la pointe B à 110 nm avec la pointe A, dans son état le plus détérioré, soit plus de 30 % de diminution. Ce comportement était attendu du fait que, pour une hauteur de contact donnée, l'usure de la pointe provoque une augmentation de la surface de contact avec le matériau. A force d'appui et dureté équivalentes, une surface plus élevée occasionne une pénétration moindre. La pénétration résiduelle h_r présente une tendance similaire vis-à-vis de l'usure de la pointe (fig. 4.17). La variation avec l'épaisseur du film est par contre plus difficile à expliquer et aucune tendance nette ne peut être dégagée. Compte tenu de l'incertitude sur ces valeurs, obtenues avec une force d'appui très faible ($25 \mu\text{N}$) lors de la mesure du profil final, et donc sensibles aux irrégularités de surface, on peut considérer h_r comme indépendant de l'épaisseur. Cette stabilité de h_r montre que le SiCN et le film de cuivre sous-jacent ont des modules d'élasticité voisins (cf. tableau 4.1).

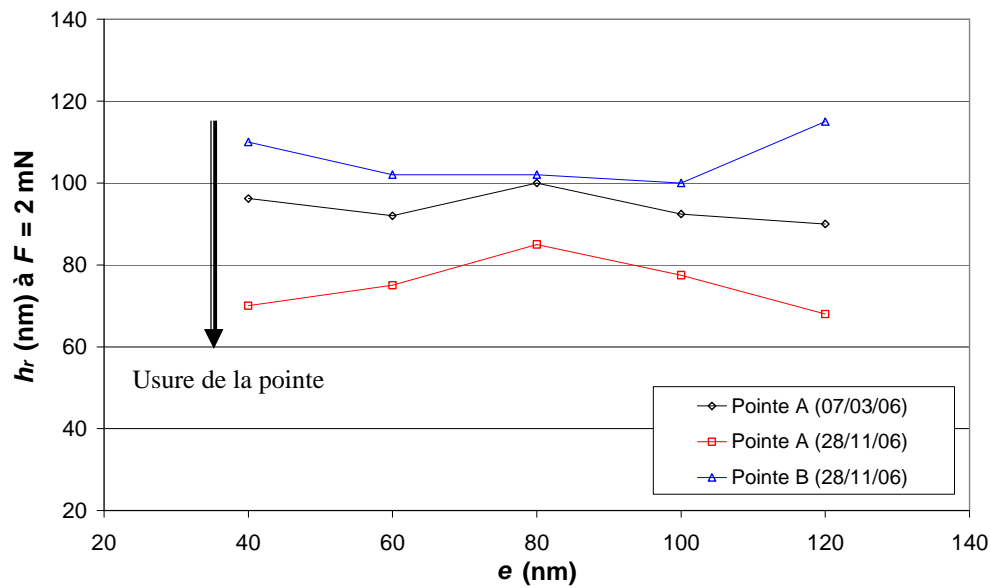


Figure 4.17 : Pénétration résiduelle pour $F = 2 \text{ mN}$, en fonction de l'épaisseur de la couche SiCN et de l'usure de la pointe.

On notera que pour une épaisseur de 80 nm, les pénétrations à 2 mN sont plus élevées sur ces échantillons de SiCN que sur les échantillons de SiN. Les valeurs de la figure 4.12 proviennent d'essais réalisés avec la pointe A au 07/03/2006 et donnent les valeurs moyennes $h_{\text{moy}}(2 \text{ mN}) = 102 \text{ nm}$ et $h_{r \text{ moy}}(2 \text{ mN}) = 65 \text{ nm}$. Les valeurs moyennes sur SiCN avec la même pointe sont $h_{\text{moy}}(2 \text{ mN}) = 126 \text{ nm}$ et $h_{r \text{ moy}}(2 \text{ mN}) = 100 \text{ nm}$. Ces différences peuvent provenir de l'épaisseur de la couche de cuivre sous-jacente, qui n'a pas pu être déterminée avec précision, ou d'une différence de dureté et de module élastique entre les couches minces SiN et SiCN.

Les valeurs de $h(2 \text{ mN})$ peuvent être utilisées pour calculer la dureté apparente H_{app} suivant l'expression de l'équation 4.1. H_{app} doit, en théorie, être identique quel que soit l'état de la pointe, si toutefois la fonction d'aire obtenue par la calibration peut être utilisée sans trop d'erreur pour estimer l'aire de contact en rayure. La pointe B a été calibrée au moment des mesures et donne les coefficients suivants : $C_0 = 28,17$; $C_1 = 922,3$; $C_2 = 209,91$; $C_3 = 333,47$; $C_4 = 478,08$. La pointe A n'a pas été calibrée au 07/03/06, mais uniquement au 28/11 et donne les valeurs suivantes : $C_0 = 68,25$; $C_1 = 3732,8$; $C_2 = -1350,55$; $C_3 = -1949,4$; $C_4 = -2042,74$. La figure 4.18 montre l'évolution de H_{app} en fonction de l'épaisseur de SiCN pour les deux états d'usure disponibles. Comme on pouvait s'y attendre en observant l'évolution de $h(2 \text{ mN})$ (fig. 4.16), la dureté apparente diminue légèrement quand l'épaisseur de SiCN augmente, la tendance étant plus marquée pour la pointe B. Les deux points donnent des valeurs de dureté légèrement différentes avec un écart de l'ordre de 1 GPa pour les épaisseurs 40 à 80 nm ; l'écart se resserrant pour les épaisseurs supérieures.

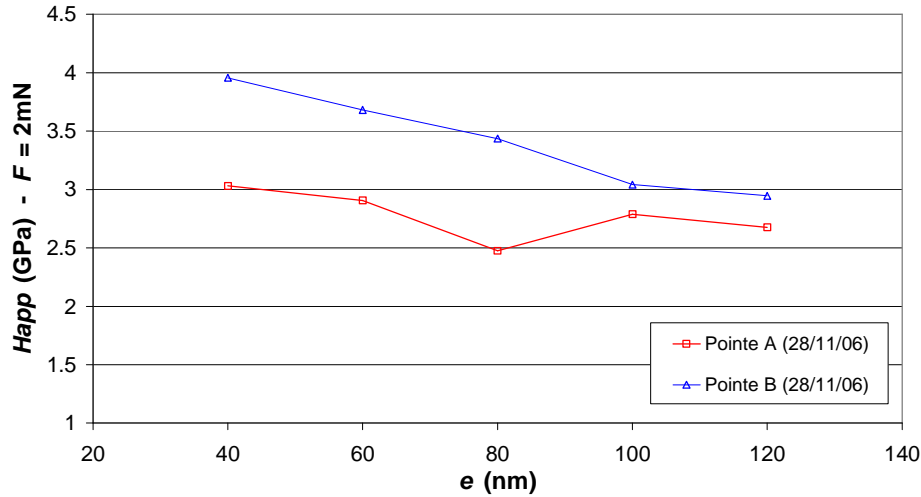


Figure 4.18 : Evolution de la dureté apparente pour $F = 2 \text{ mN}$, en fonction de l'épaisseur de la couche SiCN et pour deux pointes différentes.

4.3 Influence sur la pénétration critique et sur l'aire de contact critique

Afin de corréler l'évolution des forces critiques et des pénétrations pour les différentes épaisseurs et les différents états d'usure de la pointe, nous avons relevé, pour chaque essai, la pénétration correspondant à la force critique, appelée alors pénétration critique h_c . Les courbes présentées dans la figure 4.19 montrent une augmentation de h_c avec l'épaisseur de la couche, comme on pouvait s'y attendre au vu de l'évolution des forces critiques (fig. 4.15). Les courbes obtenues avec la pointe A (28/11/06) et la pointe B (28/11/06) se croisent à partir de l'épaisseur de 100 nm, phénomène qui n'est pas observé sur les forces critiques. Si on trace, pour ces deux mêmes séries d'essais, l'aire de contact correspondant à la pénétration critique, appelée aire de contact critique A_c , le phénomène de croisement des courbes disparaît (fig. 4.20). La croissance de A_c avec l'épaisseur est similaire pour les deux pointes, mais la pointe A, qui est la plus usée, donne une aire de contact critique près de trois fois supérieure à celle obtenues avec la pointe B.

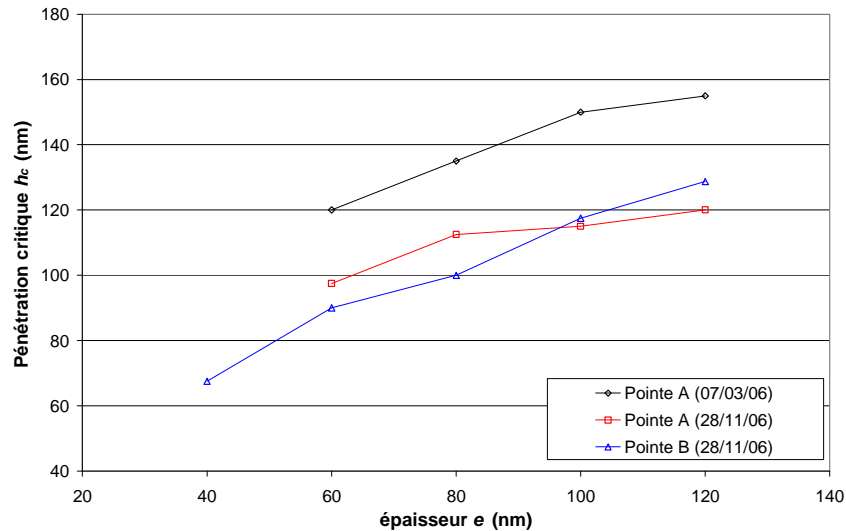


Figure 4.19 : Evolution de la pénétration critique avec l'épaisseur de la couche SiCN pour trois états d'usure de la pointe Berkovich.

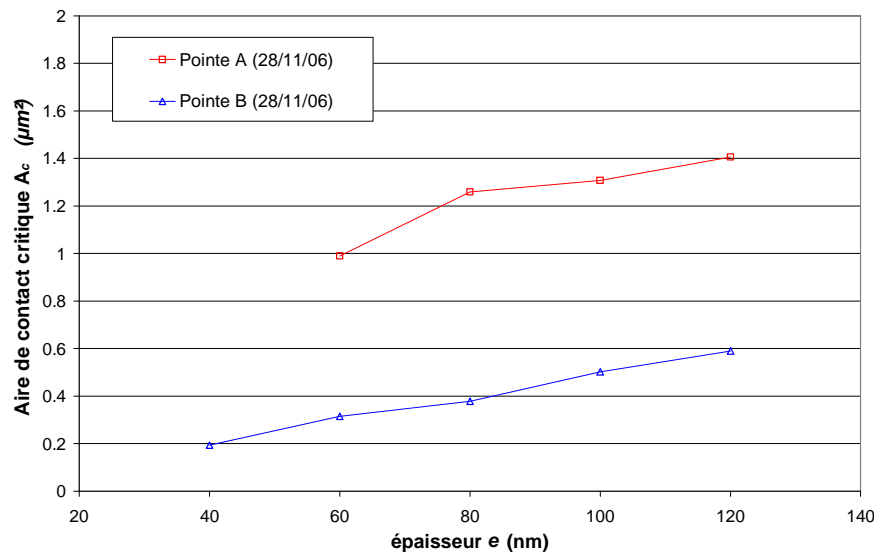


Figure 4.20 : Evolution de l'aire de contact critique avec l'épaisseur de la couche SiCN pour trois états d'usure de la pointe Berkovich.

Tous ces résultats montrent que l'augmentation de l'épaisseur de la couche SiCN a pour effet d'augmenter la force critique, la pénétration critique et donc l'aire de contact critique suivant une tendance similaire, quel que soit l'état de la pointe Berkovich. Si l'usure de la pointe a pour effet de diminuer la pénétration à force équivalente, son influence sur les valeurs critiques ne semble pas suivre de règle précise. L'endommagement du revêtement ne dépend pas uniquement de l'aire de contact entre l'indenteur et le matériau, mais est probablement étroitement lié à la forme exacte de l'indenteur, qu'il est difficile de déterminer par la méthode de calibration. Il est possible aussi que le frottement pointe-matériau évolue avec la dégradation du diamant. En outre, la calibration de l'aire concerne l'aire totale de la pointe alors qu'en rayure, l'indenteur ne prend appui que sur deux faces. Une perspective serait donc de

calibrer la pointe en rayant la silice, ou un autre matériau étalon, dans les mêmes conditions en partant du principe que sa dureté rayure est indépendante de la force appliquée.

5. Interprétation par simulation numérique 3D

5.1 Objectifs de la simulation numérique

L'objectif de la simulation numérique est d'approfondir l'analyse mécanique de l'essai de microrayure. Les résultats expérimentaux montrent que la force critique résulte d'un processus d'endommagement complexe dépendant de l'adhérence interfaciale, de l'épaisseur et des propriétés du revêtement et de l'usure de la pointe. Les courbes de pénétration semblent au contraire peu influencées par l'épaisseur de SiCN et la nature du traitement de surface, mais sont fortement liées à l'état d'usure de la pointe. Les empilements étant de nature complexe, seule une modélisation par élément finis permet d'étudier leur comportement en microrayure, et de comprendre les observations expérimentales.

Néanmoins, il est encore très difficile, aujourd'hui, de modéliser des phénomènes de fissuration ou de décohésion des matériaux avec les codes de calculs par éléments finis. La tâche est encore plus laborieuse lorsque le système comporte des matériaux de nature très différente. Le modèle que nous allons utiliser permet de simuler le comportement des différents empilements SiCN/Cu avant l'apparition de la force critique, et de retrouver, entre autres, les courbes force-pénétration expérimentales. Le calcul des contraintes et des déformations dans le revêtement et à l'interface SiCN/Cu peut permettre d'une part, d'élucider les mécanismes de fissuration et de délaminage observés au microscope, et d'autre part, par extrapolation, de discuter dans quelle mesure la force critique d'endommagement correspond à un état de contrainte particulier.

Dans ce chapitre, nous présenterons, en première partie (5.2), la géométrie du modèle développé sous le logiciel *Forge®2005* (source Internet [01]), ainsi que les principales caractéristiques du maillage et les lois de comportement des matériaux. Nous étudierons ensuite, dans la section 5.3, le comportement macroscopique de l'empilement pendant la rayure, en comparant les courbes expérimentales force-pénétration avec les résultats numériques. La section 5.4 sera consacrée à l'étude des contraintes dans le revêtement SiCN et à l'interface, et à l'évolution des contraintes en fonction de la pénétration et des différents paramètres de l'essai.

5.2 Description du modèle

5.2.1 Géométrie

Contrairement à l'essai de nanoindentation, qui peut être modélisé par un calcul axisymétrique (cf. Chap.II), l'essai de microrayure nécessite un calcul en trois dimensions. Il présente néanmoins un plan de symétrie vertical qui permet de représenter uniquement la moitié du système. Afin de simplifier le problème, le substrat SiO₂/Si est considéré comme parfaitement rigide. Cette approximation n'a

probablement que peu d'influence sur les résultats, du fait de la faible dureté du film de cuivre intercalé entre le SiCN et le substrat, qui encaisse une grande partie des déformations. Le modèle développé sur *Forge*®2005 comporte quatre objets : deux outils indéformables représentant l'indenteur et le substrat et deux domaines déformables représentant les couches SiCN et Cu (fig. 4.21). Selon les dimensions réelles, la couche Cu mesure 500 nm d'épaisseur et la couche SiCN varie de 40 à 120 nm. Cependant, pour limiter le nombre de calculs, nous nous sommes intéressés uniquement à deux épaisseurs de SiCN : 80 et 120 nm. Les dimensions dans le logiciel étant en millimètres, un facteur d'échelle de 10^3 a été appliqué : 1 μm dans le cas réel correspond à 1 mm dans le modèle. En vertu de l'homogénéité des pressions, le rapport $\text{force} / (\text{longueur})^2$ doit être constant. Il existe donc un rapport de 10^6 entre les forces calculées par la simulation numérique et les forces réelles. Puisque seule la moitié du système est représentée, il faudra au final multiplier les forces par $2 \cdot 10^{-6}$ pour comparer les résultats avec ceux de l'expérience.

Le demi-indenteur Berkovich est modélisé suivant sa géométrie réelle, et son extrémité est munie d'un rayon de courbure r de 80 nm. Ce rayon de courbure correspond à un indenteur neuf. Les essais d'indentation dans la silice fondue ont permis, par la suite, d'évaluer le rayon de courbure réel des indenteurs utilisés en rayure, selon la méthode décrite dans le chapitre II. Les résultats donnent un rayon de courbure moyen $r_{\text{moy}} = 386$ nm pour la pointe A au 28/11/2006 et $r_{\text{moy}} = 138$ nm pour la pointe B à la même date. Ces valeurs sont obtenues en faisant une corrélation linéaire sur les courbes de raideur de contact, entre 25 et 100 nm de pénétration. Le rayon de courbure réel des pointes utilisées dans ce chapitre est donc plus élevé que celui modélisé, nous en tiendrons compte lors de la comparaison des calculs à l'expérience.

L'essai de microrayure, tel qu'il est réalisé expérimentalement, ne peut pas être modélisé dans son intégralité. La distance rayée de 500 μm imposerait en effet au modèle des dimensions très importantes, générant un temps de calcul considérable. La solution est donc de ne considérer uniquement qu'une petite portion de l'essai réel, en modélisant une longueur rayée de quelques microns. Dans cette configuration, la force appliquée sur l'indenteur peut être considérée comme constante. Ce postulat sera vérifié dans la section 5.3. Dans le cas du logiciel *Forge*®, les outils sont pilotés en déplacement, c'est donc la pénétration de l'indenteur dans l'échantillon qui est maintenue constante durant chaque calcul, et les forces (notés F_x et F_z) exercées sur l'indenteur sont calculées en retour. Il existe alors deux manières d'effectuer le calcul : la première consiste à positionner l'indenteur à l'extérieur de l'échantillon, à la hauteur désirée, puis à effectuer la rayure. La seconde méthode, qui a été choisie, est de réaliser le calcul en deux étapes : la première consiste à faire pénétrer l'indenteur dans l'échantillon, comme pour un essai d'indentation normale ; la seconde étape consiste à effectuer la rayure, en maintenant la pénétration constante (fig. 4.21b).

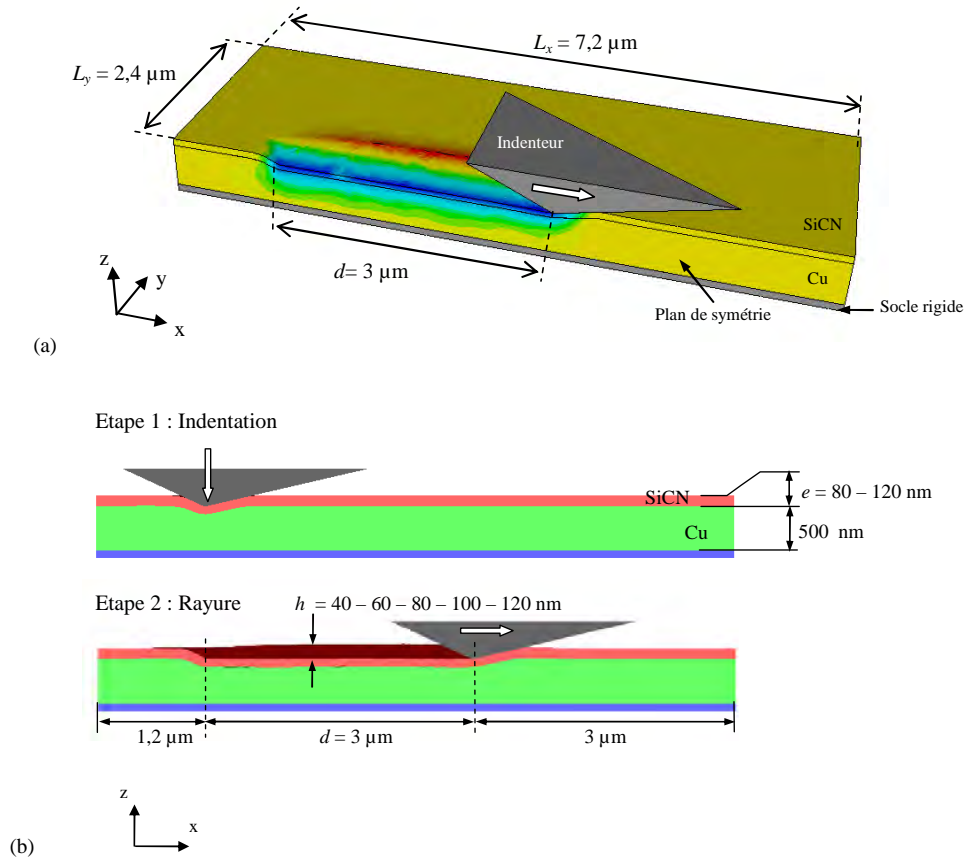


Figure 4.21 : Géométrie du modèle utilisé pour la simulation numérique de l'essai de microrayure. (a) Vue globale de l'essai en 3D ; (b) vue des deux étapes de calcul dans le plan de symétrie xy

Pour chaque épaisseur de SiCN (80 et 120 nm), cinq pénétrations ont été modélisées : 40, 60, 80, 100 et 120 nm. Ces différents calculs permettent de reconstruire, en partie, les courbes force-pénétration obtenues expérimentalement et d'étudier l'évolution des contraintes et des déformations sur une gamme de pénétrations suffisamment large.

Comme on peut le voir sur la figure 4.21a, les dimensions du modèle sont définies suivant trois axes : x et y dans les directions longitudinales et transversales de la rayure, et z dans l'épaisseur de l'échantillon. Afin de limiter les effets de bords, la dimension du modèle suivant y notée L_y doit être choisie suffisamment grande, vis à vis du rayon de contact a entre la couche SiCN et l'indenteur. La pénétration maximale modélisée $h_{max} = 120 \text{ nm}$ donne, selon l'équation 4.2, un rayon de contact maximal $a_{max} = 335 \text{ nm}$, en assimilant l'indenteur à son équivalent axisymétrique :

$$a = h \tan(70,3) \quad \text{eq. 4.2}$$

Nous avons choisi une largeur de modèle $L_y = 2,4 \mu\text{m}$, soit un peu plus de sept fois le rayon de contact maximal. Cette valeur est considérée comme suffisante pour limiter l'influence des bords de l'échantillon. La longueur du modèle suivant l'axe x, notée L_x doit être suffisante pour permettre à la rayure d'atteindre un état stationnaire. Nous verrons dans la section 5.3.1 qu'une distance rayée de $3 \mu\text{m}$ est suffisante pour tous les cas de figure. Afin de limiter les effets de bord en début et fin de rayure, la

longueur totale de modèle L_x a été fixée à $7,2 \mu\text{m}$.

5.2.2 Maillage et rhéologie

Les éléments utilisés dans le calcul sont des tétraèdres. Les outils indéformables (indenteur et socle) sont maillés uniquement en surface. La taille des éléments peut être assez grossière, excepté à l'extrémité de l'indenteur qui doit être très finement discrétisée pour représenter fidèlement la géométrie de la pointe. Le maillage des couches SiCN et Cu doit concilier la précision des résultats avec un temps de calcul raisonnable. Plusieurs boîtes de remaillage, pour la couche SiCN et pour la couche Cu, ont été définies pour raffiner les éléments autour du point de contact avec l'indenteur. Ces boîtes se déplacent avec l'indenteur, et la période de remaillage a été fixée à 50 incréments, ce qui leur permet de suivre de près le déplacement de l'indenteur en autorisant une quinzaine de remaillages par calcul. La figure 4.22 montre un aperçu du maillage des différentes pièces. Chaque simulation comporte en moyenne 20000 nœuds. Un contact avec frottement faible de type Coulomb-limité Tresca ($\mu = 2.10^{-2}$; $\bar{m} = 5.10^{-2}$) a été choisi entre l'indenteur et la couche de SiCN. Les couches SiCN et Cu ainsi que le substrat sont liés entre eux par un contact « bilatéral collant », c'est-à-dire sans mouvement relatif possible. Outre le plan de symétrie au centre de la rayure, ayant pour normale l'axe y , les autres bords sont laissés libres.

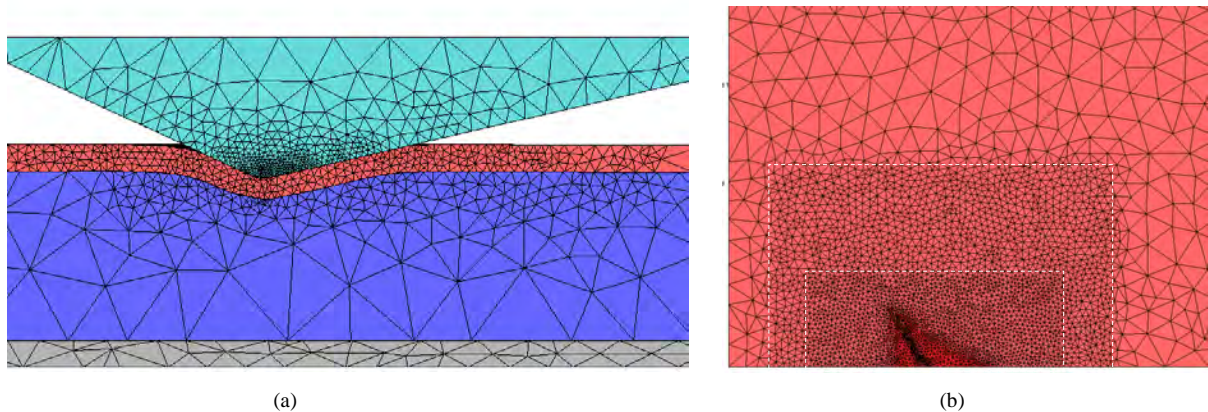


Figure 4.22 : (a) Aperçu du maillage des différentes pièces, (b) vue de dessus des boîtes de remaillage de la couche de SiCN.

Les deux matériaux sont considérés comme élastoplastiques non écrouissables. Leur rhéologie est donc définie par un module de Young E et une contrainte seuil d'écoulement plastique σ_0 . Les propriétés mécaniques du cuivre n'ont pas pu être mesurées par nanoindentation du fait de la présence de la couche SiCN. Son module élastique a donc été pris égal à une valeur standard: 130 GPa. Sa contrainte d'écoulement a été choisie égale à 0,5 GPa, correspondant à une dureté $H = 3\sigma_0 = 1,5 \text{ GPa}$ (cf. Chap.II §5.3.2, cas des matériaux à index d'indentation élevé), ce qui reste assez proche des valeurs mesurées dans le chapitre II sur le cuivre non recuit (échantillon A). Il faut remarquer néanmoins que la couche de cuivre présente sur les échantillons de microrayure diffère probablement de celles étudiées dans les chapitre II et III : dans le cas présent, la couche de germination a été déposée par PVD et la couche de

cuivre ECD a été polie avant le traitement de surface et le dépôt du SiN ou du SiCN.

Les propriétés du SiN ou du SiCN n'ont pas, non plus, pu être déterminées par nanoindentation du fait de l'extrême finesse de la couche. E et σ_0 ont été initialement fixés à 160 et 3,5 GPa. Cette valeur de σ_0 correspond à une dureté $H = 2,5\sigma_0 = 8,75$ GPa (cf. Chap.II §5.3.2, cas des matériaux à faible index d'indentation). Les quelques travaux rencontrés dans la littérature portant sur les propriétés mécaniques des couches minces SiN ou SiCN déposées par PECVD (Stelzner (2005), Jedrzejowski (2004)), donnent des valeurs très variables : la dureté H varie ainsi de 12 à 33 GPa et le module E de 113 à 225 GPa. Les paramètres qui influent sur ces grandeurs sont la composition chimique des dépôts (concentration en azote, carbone, hydrogène) et leur microstructure, qui dépendent des conditions du dépôt (composition du plasma, température, nature des précurseurs...). D'autres procédés de dépôt comme la pulvérisation cathodique magnétron (Sundaram (2004)) donnent des valeurs encore plus faibles : H variant de 6 à 12 GPa et E de 70 à 120 GPa. La valeur de module choisie pour le modèle (160 GPa) concorde globalement avec les valeurs de la littérature. La valeur choisie pour la dureté (8,75 GPa) semble par contre trop faible, comparée aux moyennes constatées pour les couches déposées par PECVD.

Les valeurs entrées dans le modèle sont résumées dans le tableau 4.1 :

	E (GPa)	ν	σ_0 (GPa)
Cu	130	0,34	0,5
SiCN	160	0,20	3,5

Tableau 4.1 : Rhéologie utilisée dans le modèle

5.3 Etude des forces générées sur l'indenteur

5.3.1 Mise en place de l'état stationnaire

Comme évoqué dans la section 5.2.1, une certaine distance rayée est nécessaire pour atteindre un état stationnaire. Les résultats montrent que plus la pénétration imposée est élevée, plus la longueur rayée doit être importante pour que les forces F_z et F_x exercées sur l'indenteur se stabilisent (la force F_y restant nulle de par la symétrie du modèle). La figure 4.23 présente l'évolution de la force normale F_z en fonction de la distance rayée, sur des couches SiCN d'épaisseur e de 80 et 120 nm et pour les cinq pénétrations étudiées. On constate que F_z croît de manière significative au début de l'essai, l'état stationnaire est atteint après à une longueur rayée allant de 0,5 μm pour la pénétration de 40 nm, à 2,3 μm environ pour la pénétration maximale de 120 nm (bien que la force sur la couche SiCN 80 nm continue à croître légèrement). Dans tous les cas, les forces sont un peu plus élevées sur la couche de 120 nm que sur la couche de 80 nm. Les courbes de la force tangentielle F_x suivent exactement les mêmes tendances. Une fois passée cette longueur critique de stabilisation des courbes, la répartition et l'intensité des contraintes et des déformations restent stables dans la couche SiCN comme dans la couche Cu. Ces résultats confirment qu'une distance rayée de 3 μm est suffisante pour effectuer tous les calculs désirés.

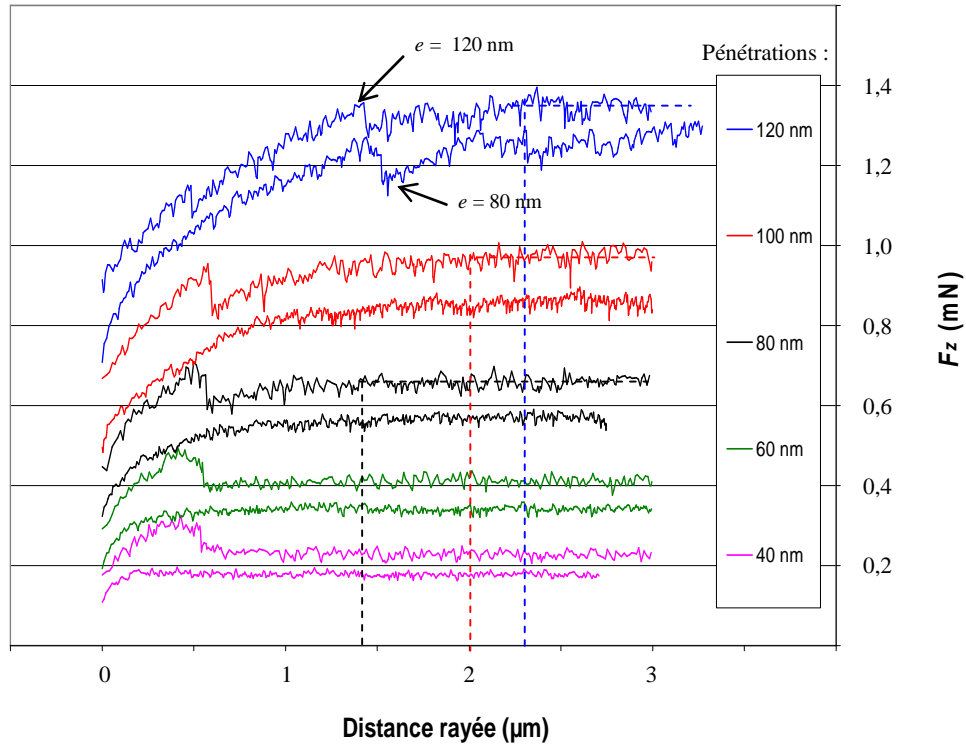


Figure 4.23 : Evolution de la force normale F_z exercée sur l'indenteur au cours de la rayure pour les cinq pénétrations et les deux épaisseurs (e) de la couche SiCN (simulation numérique).

Dans le paragraphe 5.2.1, nous avons aussi énoncé que la force normale pouvait être considérée comme constante sur la longueur rayée utilisée dans le calcul. L'essai réel impose une force allant de 0 à 5 mN sur une longueur totale de 500 μm , ce qui donne une augmentation de la force de 0,01 mN/ μm . La longueur rayée dans la simulation est de 3 μm , ce qui donne une augmentation de 0,03 mN. Cette augmentation reste en effet très faible, même rapportée à la plus petite force étudiée qui est de 0,18 mN pour la pénétration minimale de 40 nm (fig. 4.23).

5.3.2 Reconstruction des courbes force-pénétration

Les courbes force-pénétration peuvent être reconstruites, à partir de la force F_z calculée sur l'indenteur, pour chaque pénétration et pour les deux épaisseurs de SiCN. On peut constater sur la figure 4.23 que les courbes sont assez bruitées, même dans la partie stabilisée. Afin de simplifier les relevés de valeurs, nous avons calculé une valeur moyenne de F_z sur chaque courbe, pour une distance rayée comprise entre 2,5 et 3 μm . La figure 4.24 montre les courbes force-pénétration ainsi reconstruites pour les deux couches SiCN. Les courbes numériques sont superposées aux courbes expérimentales obtenues sur les couches SiCN 80 et 120 nm, avec la pointe B au 28/11/06, dont le rayon de courbure se rapproche le plus de celui utilisé dans le modèle (cf. §5.2.1). On constate d'emblée une très bonne corrélation entre les résultats numériques et expérimentaux, ce qui montre que le modèle permet de représenter fidèlement le comportement réel des échantillons SiCN à l'échelle macroscopique.

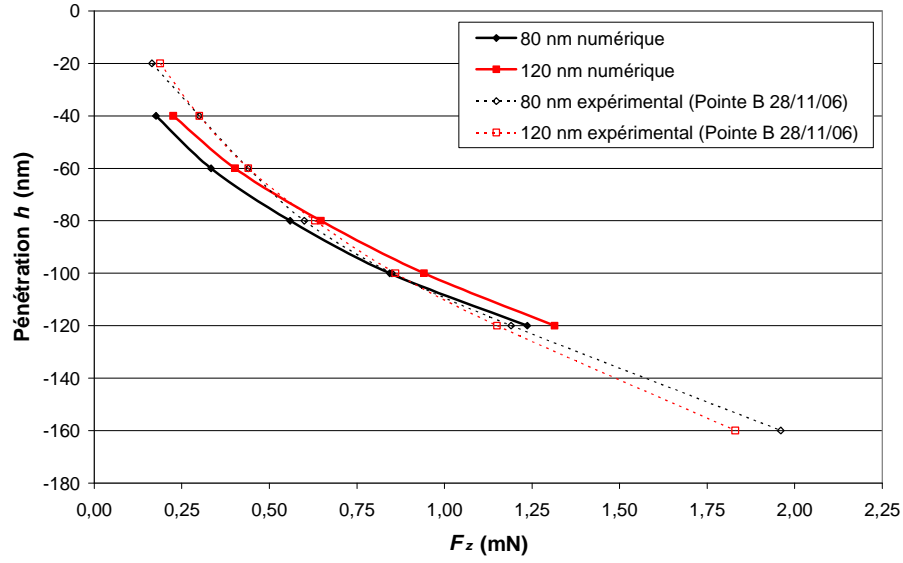


Figure 4.24 : Courbes de pénétration numériques et expérimentales pour les échantillons SiCN d'épaisseur 80 et 120 nm.

Les courbes numériques s'écartent néanmoins notablement des résultats expérimentaux pour les forces inférieures à 0,5 mN. Cette différence est probablement due à la sous-estimation du rayon de courbure de l'extrémité de l'indenteur dans le modèle, qui tend à sur-estimer les pénétrations, l'effet étant plus visible aux faibles pénétrations. D'autre part, les courbes expérimentales montrent une pénétration légèrement plus élevée sur la couche de 120 nm que sur la couche 80 nm au-delà de 1 mN. Ce fait a déjà été noté dans la section 4.2 (fig. 4.16). La tendance des courbes numériques est opposée puisqu'à force égale, la pénétration est légèrement supérieure sur la couche de 80 nm. Ces différences restent cependant minimales au vu des approximations faites sur la rhéologie des matériaux dans le modèle.

La dureté apparente en rayure, H_{app} (eq. 4.1), peut être calculée à partir des courbes de pénétration, en connaissant les fonctions d'aire de la pointe expérimentale et de la pointe numérique. La fonction d'aire de la pointe B au 28/11/06 a déjà été donnée dans la section 4.2 : $C_0 = 28,17$; $C_1 = 922,3$; $C_2 = 209,91$; $C_3 = 333,47$; $C_4 = 478,08$. La fonction de la pointe utilisée dans la simulation doit être calculée en tenant compte du rayon de courbure r de 80 nm. Selon la relation établie dans le Chapitre II §3.3, ce rayon de courbure induit un défaut de pointe h_0 :

$$h_0 = r \left(\frac{1}{\sin \theta} - 1 \right) = 5 \text{ nm} \quad \text{eq. 4.3}$$

$\theta = 70,3^\circ$ étant le demi angle d'ouverture de la pointe conique équivalente. La fonction d'aire $A(h)$ (dans la partie conique) est alors donnée par la relation suivante:

$$A(h) = 24,56(h + h_0)^2 \quad \text{eq. 4.4}$$

Les courbes $H_{app} = f(h)$ présentées dans la figure 4.25 montrent une assez bonne corrélation entre les résultats numériques et expérimentaux. La dureté apparente est toutefois légèrement plus élevée dans le

cas de la simulation numérique. Comme nous pouvions aussi l'observer sur les valeurs de pénétration de la figure 4.24, l'écart entre les couches 80 et 120 nm est plus marqué dans le cas numérique que dans le cas expérimental, où les courbes sont presque superposées.

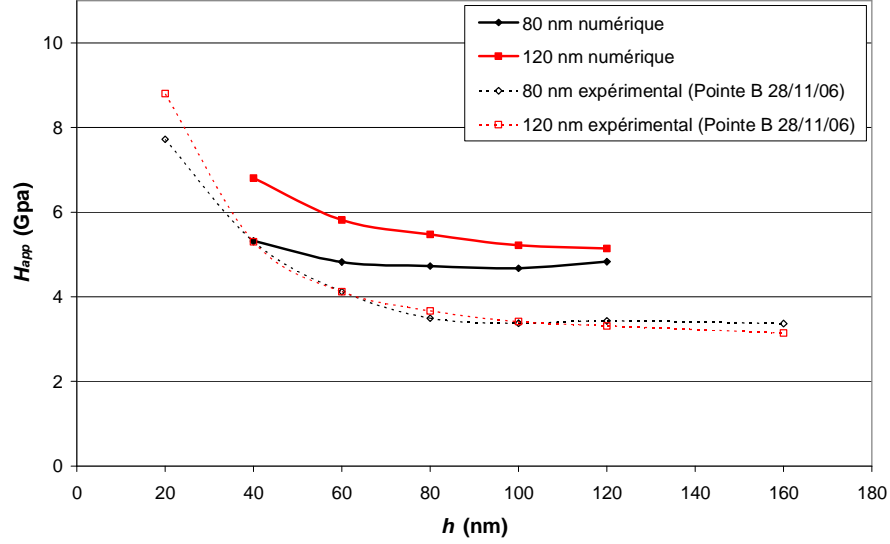


Figure 4.25 : Courbes de dureté apparente numériques et expérimentales pour les échantillons SiCN d'épaisseur 80 et 120 nm

La reconstruction des courbes force-pénétration et le calcul de la dureté apparente nous permettent donc d'affirmer que le comportement des échantillons est assez fidèlement représenté par le modèle numérique. Les différences constatées restent minimales malgré les approximations faites sur les lois de comportement des matériaux et l'écart de forme avéré entre l'indenteur réel et l'indenteur modélisé.

5.3.3 Comparaison avec l'indentation normale

Les essais expérimentaux de nanoindentation présentés dans la section 3.2.2 montrent, sur les mêmes échantillons, une dureté normale environ deux fois plus faible que la dureté apparente en microrayure. Ces résultats ont été confrontés à la simulation numérique en effectuant un calcul d'indentation normale sur l'empilement SiCN/Cu. Afin de s'affranchir des effets de bord, l'indenteur a été déplacé au milieu du modèle et le maillage en surface a été raffiné. La dureté normale H est calculée suivant la relation :

$$H = \frac{F}{A(h)} \quad \text{eq. 4.5}$$

Comme dans le cas de la dureté en rayure, le calcul est effectué avec l'aire de contact théorique $A(h)$ donnée par l'équation 4.4. L'évolution de H avec la pénétration est représentée dans la figure 4.26 pour les couches de 80 et 120 nm d'épaisseur. Les courbes décroissent régulièrement pour s'établir à 2,7 GPa pour la couche de 80 nm et 3,1 GPa pour la couche de 120 nm (pour une pénétration comprise entre 100 et 120 nm). La dureté normale est en moyenne 1,5 fois plus faible que la dureté apparente en rayure H_{app} ,

ce qui confirme la tendance observée expérimentalement. Comme déjà constaté pour la dureté en rayure, la dureté normale obtenue par la simulation numérique est plus élevée que dans le cas expérimental (fig. 4.14). Les résultats numériques montrent aussi que le contact est plongeant dans le cas de l'indentation normale, ce qui fait que nous avons sous-estimé légèrement la dureté en utilisant l'aire de contact théorique. Cet effet est clairement visible sur la figure 4.27 au niveau de la face arrière de l'indenteur.

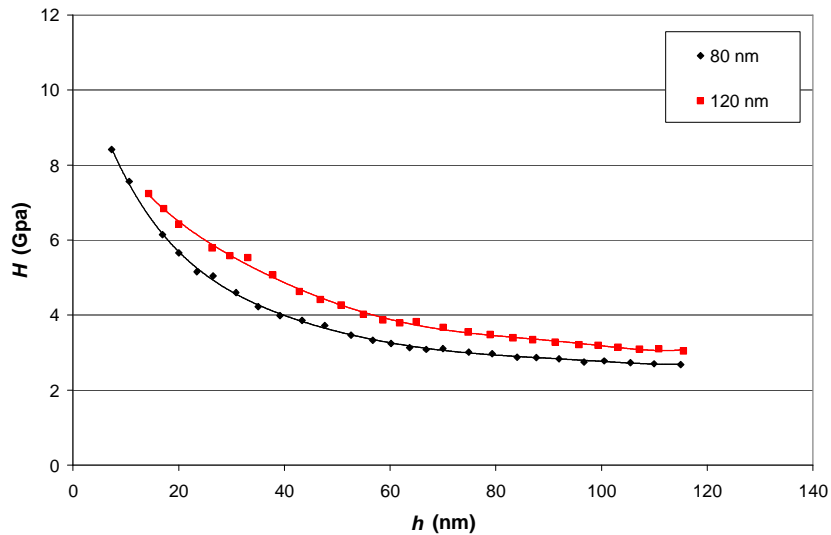


Figure 4.26 : Courbes de dureté normale obtenues par la simulation numérique pour les échantillons SiCN d'épaisseur 80 et 120 nm

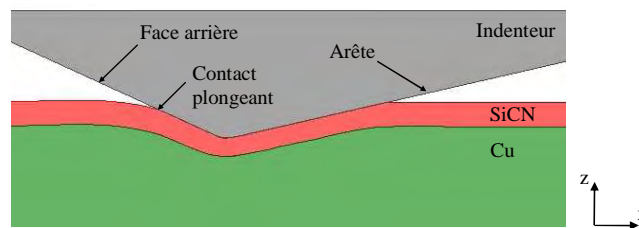


Figure 4.27 : Vue en coupe du contact entre l'indenteur et la matière dans le cas de l'indentation normale ($e = 80$ nm, $h = 100$ nm).

Les cartographies présentées dans la figure 4.28 permettent de mieux se rendre compte du déplacement de la matière autour de l'indenteur et de la géométrie du contact dans le cas de l'indentation et de la rayure. Ils montrent une vue de dessus de la zone de contact pour une rayure de 100 nm de profondeur (fig. 4.28a) et pour une indentation de 100 nm de profondeur également (fig. 4.28b). La ligne blanche représente la limite du contact indenteur-matière. Les franges de couleur représentent le déplacement vertical (suivant l'axe z) de la matière : les zones bleues sont les zones en bourrelet (déplacement positif) et les zones rouges sont en dépression (déplacement négatif). On constate, dans le cas de l'indentation, que la totalité de la zone de contact se trouve en dépression, confirmant que le contact est bien de type plongeant. On remarque également que des bourrelets, d'une hauteur de 7 nm, se créent autour de l'indenteur, mais en dehors du contact. Sous l'effet de l'indenteur, le film dur écrase le

film de cuivre plus mou et le rejette vers la surface sous forme de bourrelets. Dans le cas de la rayure, le contact se trouve dans une zone de dépression à l'avant de l'indenteur et dans une zone de bourrelet sur les cotés du sillon. Il est à noter que le bourrelet qui se forme autour du contact est beaucoup plus élevé que dans le cas de l'indentation normale puisque sa hauteur atteint 40 à 50 nm. Ce comportement est, a posteriori, normal puisque la simulation numérique de la rayure de matériau homogène (Bucaille (2001)) a montré que, par rapport à l'indentation, la rayure amplifie la formation de bourrelets.

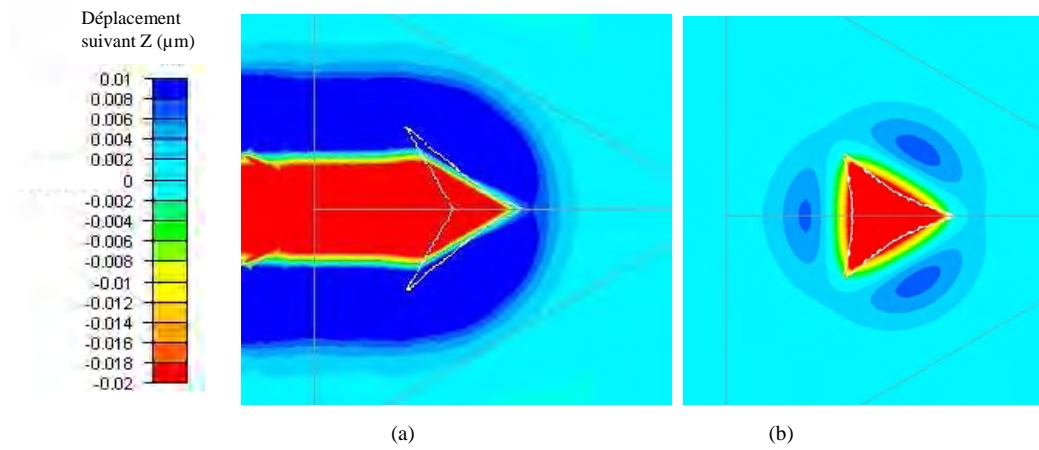


Figure 4.28 : Vue de dessus de la zone de contact dans le cas de la rayure (a) ($e = 80 \text{ nm}$, $h = 100 \text{ nm}$) et dans le cas de l'indentation (b) ($e = 80 \text{ nm}$, $h = 100 \text{ nm}$).

5.4 Etude des contraintes dans la couche SiCN et à l'interface

Cette partie concerne les contraintes générées dans la couche mince et au niveau de l'interface au cours de la rayure. Pour chaque élément du maillage, le logiciel calcule le tenseur des contraintes en trois dimensions. Ce tenseur peut être schématisé en considérant un cube élémentaire de matière dans un repère orthonormé (x , y , z). La contrainte σ_{ij} est la contrainte exercée sur la face de normale j dans la direction i (fig. 4.29). Le tenseur est symétrique et donc $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. On distingue alors les trois contraintes normales σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{zz} et les trois contraintes de cisaillement σ_{xy} , σ_{xz} et σ_{yz} .

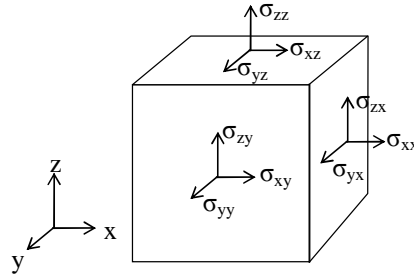


Figure 4.29 : Schéma du tenseur des contraintes

Nous nous attacherons, dans un premier temps, aux contraintes dans la couche SiCN. L'épaisseur de cette couche suivant l'axe z étant faible, nous étudierons uniquement les contraintes dans le plan xy , à savoir σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{xy} . Nous analyserons ensuite les contraintes interfaciales, c'est-à-dire celles exercées sur

les faces de normale z soit : σ_{xz} , σ_{yz} et σ_{zz} .

5.4.1 Contraintes dans la couche SiCN

Pour visualiser les contraintes dans la couche SiCN, le modèle est représenté en vue de dessus, suivant l'axe $z+$ (fig. 4.30) (nous observons donc plus exactement les contraintes de surface, mais celles-ci n'évoluent que très peu dans l'épaisseur). Toutes les cartographies présentées dans ce paragraphe correspondent à une pénétration de 80 nm dans une couche SiCN de 80 nm d'épaisseur, pour une distance rayée de 2,5 μm . Par convention, les valeurs positives sont des contraintes de traction, et les valeurs négatives des contraintes de compression.

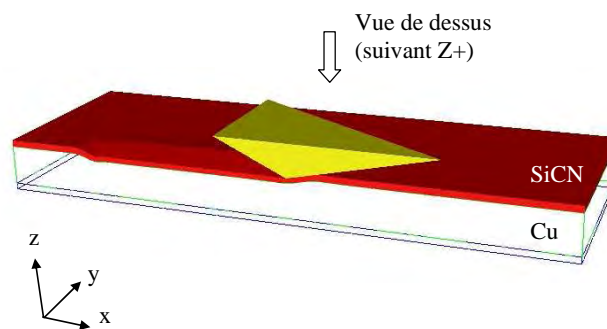


Figure 4.30 : Visualisation des contraintes à la surface du revêtement

La couche mince est de nature fragile et donc sensible aux contraintes de traction, qui peuvent provoquer sa fissuration. En observant les contraintes de traction longitudinales σ_{xx} présentées en figure 4.31, on s'aperçoit qu'une zone de traction importante s'étend à l'arrière de l'indenteur avec des valeurs atteignant 3,6 GPa. Cette zone de traction est responsable de la fissuration à l'arrière de l'indenteur souvent constatée dans la littérature (Bull (1997)). D'après les observations microscopiques, cette fissuration ne semble pas se produire dans les cas que nous étudions. Les contraintes transversales σ_{yy} , présentées en figure 4.32 montrent également une zone de traction très importante (3,8 GPa) à l'avant de l'indenteur. Ces contraintes, de par leur intensité, et du fait qu'elles s'exercent à l'avant du contact, jouent probablement un rôle important dans l'endommagement du revêtement. L'observation de la première contrainte principale σ_I (fig. 4.33) résume bien l'état de contrainte dans lequel se trouve la couche mince au passage de l'indenteur avec de fortes contraintes de traction de l'ordre de 4 GPa tout autour de la zone de contact.

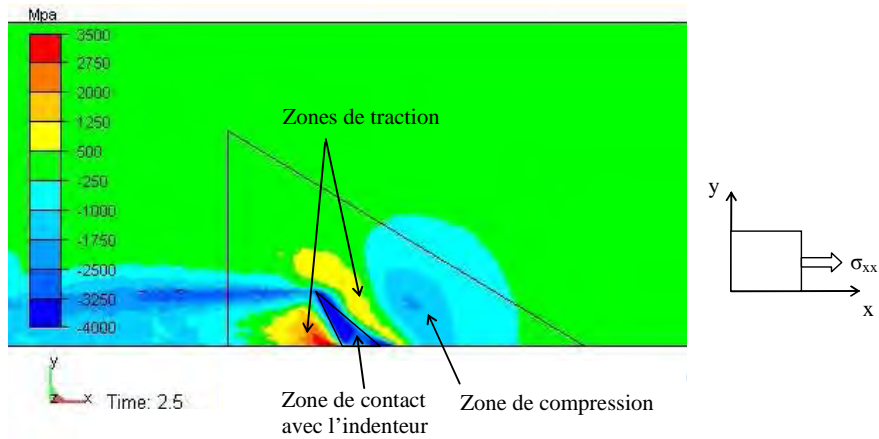


Figure 4.31 : Répartition des contraintes de traction et de compression σ_{xx} ($e = 80 \text{ nm}$; $h = 80 \text{ nm}$; $d = 2,5 \text{ }\mu\text{m}$)

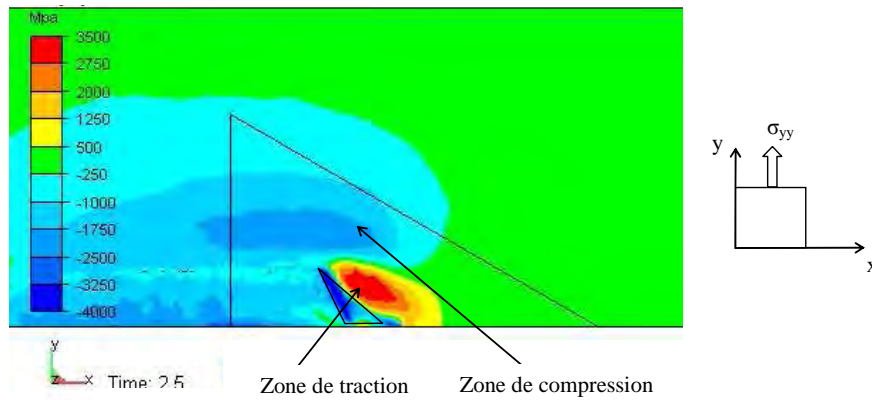


Figure 4.32 : Répartition des contraintes de traction et de compression σ_{yy} ($e = 80 \text{ nm}$; $h = 80 \text{ nm}$; $d = 2,5 \text{ }\mu\text{m}$)

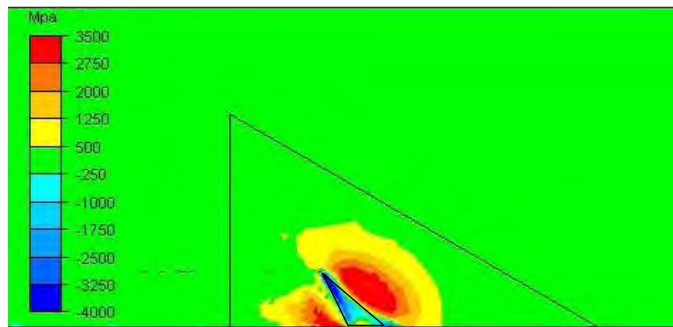


Figure 4.33 : Répartition de la première contrainte principale σ_1 ($e = 80 \text{ nm}$; $h = 80 \text{ nm}$; $d = 2,5 \text{ }\mu\text{m}$)

Les contraintes de compression, même si elles sont plus faibles, peuvent générer un phénomène de flambage du revêtement provoquant un cloquage, appelé également « buckling » en anglais (Bull (1997)). Les figures 4.31 et 4.32 montrent des zones de compression très étendues à l'avant et sur les côtés de la zone de contact, avec des valeurs maximales de 2 GPa. Ces zones de compression participent probablement aussi au processus de délaminage et à l'apparition de cloques comme le montrent les images des figures 4.7, 4.8 et 4.34.

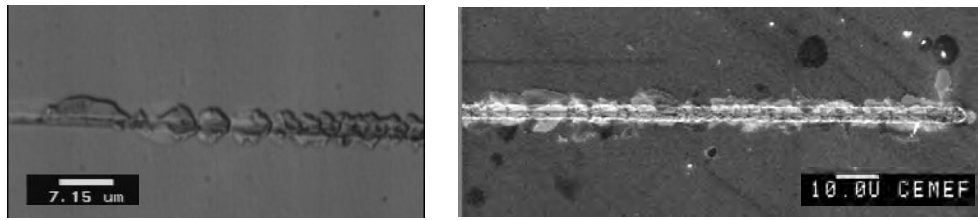


Figure 4.34 : Clichés microscopiques montrant le cloquage d'une couche SiN de 80nm d'épaisseur.

Les calculs montrent aussi que les contraintes de cisaillement σ_{xy} présentées dans la figure 4.35 sont très développées à l'avant de l'indenteur. Les valeurs maximales atteignent environ 2 GPa. La répartition de ces contraintes rappelle la forme des écailles observée sur certains clichés (fig. 4.5), bien que le lien direct entre les contraintes σ_{xy} et ce mode de rupture ne soit pas clairement établi.

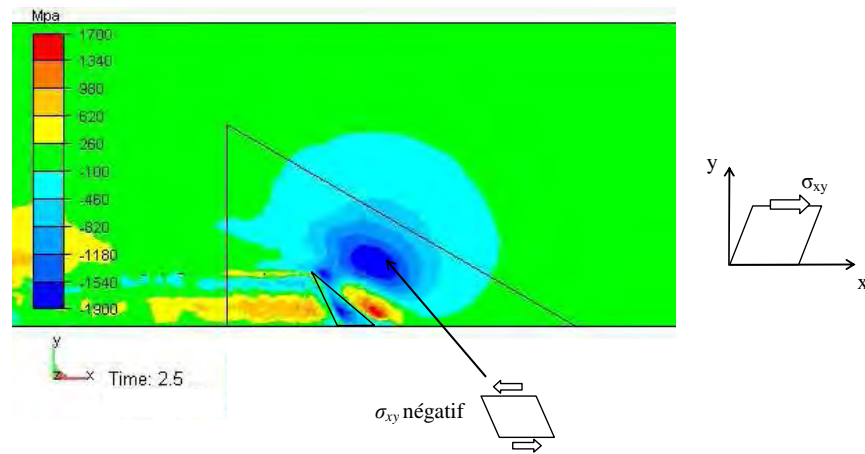


Figure 4.35 : Répartition des contraintes de cisaillement σ_{xy} ($e = 80 \text{ nm}$; $h = 80 \text{ nm}$; $d = 2,5 \text{ μm}$)

5.4.2 Contraintes interfaciales

L'analyse des contraintes à l'interface entre le SiCN et le cuivre est importante pour comprendre plus en détail le processus de délaminage du revêtement. Pour visualiser ces contraintes, le modèle est observé en vue de dessous, suivant l'axe z -, après avoir rendu la couche de cuivre et le socle invisibles (fig. 4.36). On suppose que l'interface reste parallèle au plan xy à l'extérieur du contact.

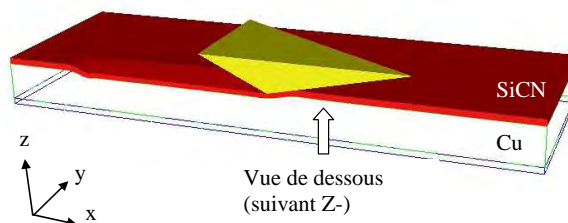


Figure 4.36 : Visualisation des contraintes interfaciales

Les contraintes de cisaillement σ_{zx} et σ_{yz} , dont les cartographies sont présentées en figure 4.37 a et b, sont très peu développées avec des valeurs maximales atteignant respectivement 530 et 650 GPa. Ces contraintes peuvent provoquer le délaminage du revêtement par cisaillement interfacial mais ce mode de rupture n'est pas le plus favorable. Ce sont les contraintes de traction interfaciales σ_{zz} qui conditionnent en grande partie la séparation des deux couches. Les résultats numériques montrent que les contraintes positives σ_{zz} sont, en effet, particulièrement développées autour de la zone de contact, avec des valeurs maximales atteignant 1 GPa pour une épaisseur et une pénétration de 80 nm (fig. 4.37c).

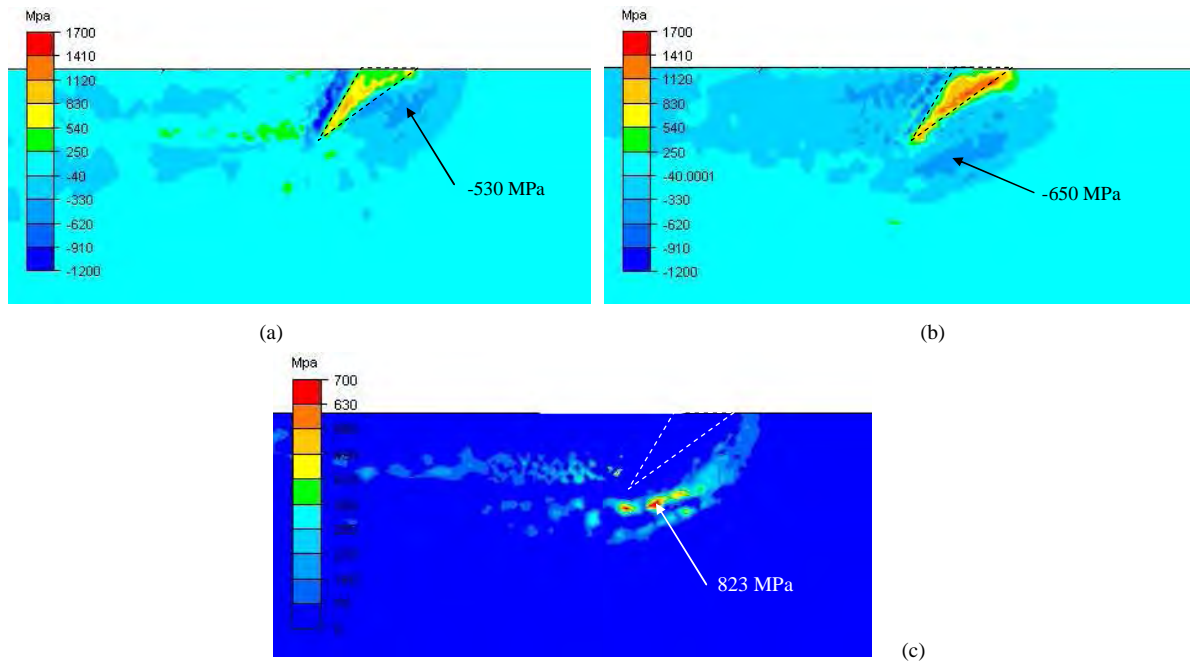


Figure 4.37 : Répartition des contraintes interfaciales pour $e = 80$ nm, $h = 80$ nm et $d = 2,5$ μ m. (a) Contrainte de cisaillement σ_{zx} , (b) contrainte de cisaillement σ_{yz} , (c) contrainte normale de traction σ_{zz} .

Afin d'étudier plus en détails l'évolution de σ_{zz} avec la pénétration et l'épaisseur de la couche SiCN, nous avons relevé les valeurs maximales de cette contrainte pour les différents cas modélisés. Pour atténuer l'effet du maillage et des irrégularités du calcul, nous avons pris en compte dix valeurs maximales sur les éléments de l'interface : cinq valeurs pour une distance rayée d de 2 μ m et cinq autres valeurs pour $d = 2,5$ μ m. Les points sont reportés sur la figure 4.38 et les courbes joignent les moyennes de chaque série de relevés. On constate une très nette augmentation de σ_{zz} avec la pénétration, les contraintes étant plus élevées sur la couche de 80 nm. Pour cette épaisseur, les valeurs moyennes varient de 200 MPa pour une pénétration de 40 nm à près de 1200 MPa pour une pénétration de 120 nm.

Ces résultats numériques permettent d'expliquer l'augmentation de la force critique avec l'épaisseur de la couche de SiCN, constatée expérimentalement : sur la figure 4.19, pour le cas de la pointe B, on relève une pénétration critique de 100 nm pour la couche de 80 nm, et une pénétration critique de 130 nm pour la couche de 120 nm. Ces deux pénétrations correspondent, selon la figure 4.38, à une contrainte σ_{zz} similaire pour les deux couches, de l'ordre de 900 à 1000 MPa. Cette observation semble démontrer que les différentes forces critiques relevées sur les épaisseurs de 40 à 120 nm correspondent à un même

niveau de contraintes de traction interfaciales, ce qui est cohérent avec le fait que l'interface est censée être identique pour ces différents échantillons.

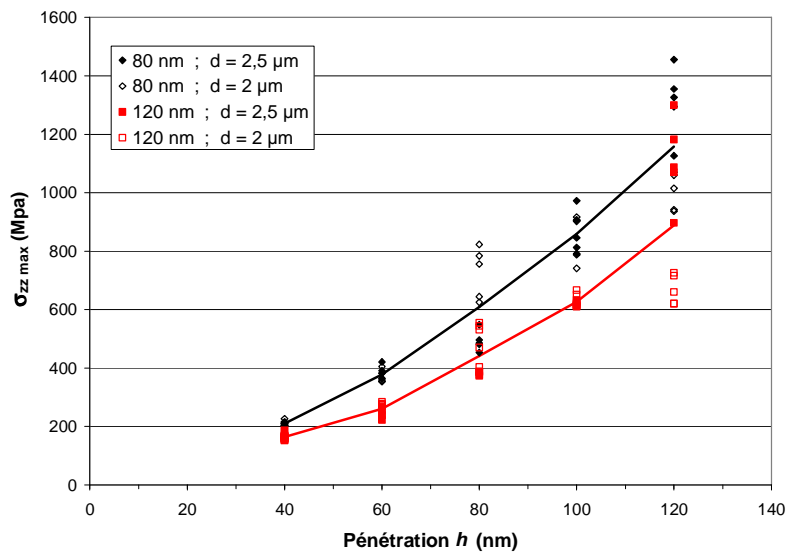


Figure 4.38 : Evolution des contraintes maximales de traction interfaciale σ_{zz} en fonction de la pénétration pour les échantillons SiCN d'épaisseur 80 et 120 nm

6. Application de l'essai de microrayure aux revêtements du biomédical

Comme énoncé dans le chapitre d'introduction (Chap.I), l'offre technologique d'AlchiMedics est de recouvrir le stent de deux couches polymères distinctes : une première couche déposée par électro-greffage (eG^{TM}), de quelques centaines de nanomètres, qui fait office de primaire d'adhésion, et une seconde couche déposée par spray, dite couche supérieure, de plusieurs microns d'épaisseur et contenant les molécules actives. Suite aux travaux sur les couches SiN et SiCN, l'essai de microrayure s'est avéré être un moyen de caractérisation rapide et peu coûteux de l'adhérence des couches minces. Son application aux revêtements du biomédical permet donc de répondre à la problématique énoncée par AlchiMedics, qui est de développer des moyens de mesure de l'adhérence pour mettre en évidence l'avantage procuré par la sous-couche eG^{TM} , et étudier l'influence des différents paramètres de dépôt sur la tenue du système bicouche. Nous énonçons également, dans le chapitre I, que les revêtements de stent subissent d'importants frottements sur les cathéters et les parois vasculaires lors de la mise en place de l'implant, qui peuvent provoquer l'ablation du film. L'essai de micro-rayure est donc assez représentatif des sollicitations mécaniques réelles endurées par les couches polymères.

6.1 Protocole expérimental et échantillons étudiés

Pour la réalisation de l'essai de microrayure, les deux couches polymères sont déposées sur des coupons en acier inoxydable 316 L de dimensions 70*10 mm et de 1 mm d'épaisseur. Ces substrats présentent l'avantage d'être facilement manipulables pour la préparation des échantillons et la réalisation de l'essai, et sont également beaucoup moins coûteux qu'un stent, dont le prix peut atteindre 30 à 50 €. La surface de l'acier a été électro-polie pour présenter le même état de surface que celle d'un stent et ainsi garantir la transposition des résultats au cas réel.

La méthode de spray, utilisée traditionnellement pour le dépôt de la couche supérieure sur les stents, consiste à emmancher la prothèse sur une aiguille tournante et à y pulvériser le polymère dilué. La vitesse de rotation élevée de l'aiguille porte-stent permet de répartir le revêtement de façon homogène sur les différents bras du stent. Dans le cas des coupons plans, le dépôt par spray ne permet pas d'obtenir un revêtement homogène, étant donné que la surface à couvrir est importante et que l'échantillon ne peut pas être mis en rotation pour uniformiser le dépôt. La couche supérieure est donc déposée par trempage direct du coupon dans le polymère dilué dans du chloroforme. L'épaisseur du dépôt dépend de la concentration de la solution et de la vitesse de remontée du coupon. Cette dernière est contrôlée à l'aide d'une machine de micro-traction, en imposant une vitesse de déplacement de la traverse constante. Plusieurs étalonnages sont nécessaires pour déterminer, pour chaque polymère, l'évolution de l'épaisseur avec la vitesse d'extraction et la concentration de la solution, et ainsi déterminer les paramètres de dépôt optimaux. L'épaisseur des revêtements (*eGTM* et revêtement supérieur) est mesurée à l'aide d'un profilomètre mécanique. La procédure consiste à retirer le revêtement sur une petite portion, en le rayant avec une pointe en bois, et à mesurer la hauteur de la marche ainsi créée. Cette technique locale conduit à une dispersion non négligeable qui est reportée dans les tableaux 4.2 et 4.3.

Les échantillons sont ensuite disposés dans une étuve, à pression ambiante, pendant 90 heures, et à une température comprise entre 20 et 80 °C de manière à laisser s'évaporer le solvant de la couche supérieure.

La force d'appui maximale admise par le nanoindenteur étant de l'ordre de 700 mN, l'épaisseur totale des deux couches polymères a dû être limitée à 2 µm. Pour des épaisseurs plus importantes, la pointe pénètre dans le revêtement sans provoquer de délaminage. Un appareil de plus grande dimension, capable d'exercer des forces de plusieurs newtons, serait nécessaire pour mesurer l'adhérence des revêtements polymères tels qu'ils sont déposés sur les stents, c'est-à-dire d'une épaisseur totale de l'ordre de 5 à 15 µm.

Nous présentons dans ce paragraphe deux séries d'essais :

- La première série (tableau 4.2) a pour objectif de mettre en évidence l'influence de la sous-couche électro-greffée sur l'adhérence d'un revêtement de PLGA (copolymère polylactide-glycolide) d'environ 500 à 600 nm d'épaisseur. Deux couches *eGTM* distinctes ont été déposées sur les échantillons 2 et 3, nommées *eG1* et *eG2*. L'échantillon 1 ne comporte pas de couche greffée et sert donc de référence.
- La seconde série (tableau 4.3) a pour objectifs d'étudier l'influence de la température de

séchage de la couche supérieure sur l'adhérence du système. Elle se compose de 8 échantillons : deux couches supérieures ont été utilisées (PLGA et PLA (polylactide)) et 4 températures de séchage. La couche eGTM est dans tous les cas la couche eG1 et d'épaisseur identique.

Echantillon	eG TM	Epaisseur eG TM (nm)	Couche supérieure	Epaisseur totale (nm) (eG TM + couche sup)
1	-	-	PLGA	530 ± 30
2	eG1	130 ± 15	PLGA	725 ± 75
3	eG2	280 ± 20	PLGA	735 ± 15

Tableau 4.2 : Echantillons étudiés pour mettre en évidence l'influence de la couche greffée

Echantillon	eG TM	Epaisseur eG TM (nm)	Couche supérieure	Epaisseur totale (nm)	Temp séchage (°C)
4	eG1	110 ± 10	PLGA	1000 ± 150	20
5			PLGA		40
6			PLGA		60
7			PLGA		80
8			PLA		20
9			PLA		40
10			PLA		60
11			PLA		80

Tableau 4.3 : Echantillons étudiés pour mettre en évidence l'influence de la température de séchage

6.2 Comportement des couches polymères et détermination d'une force critique

Des essais préliminaires ont montré que seule l'orientation « face en avant » de la pointe Berkovich permet de décoller les revêtements polymères, contrairement aux cas du SiN et du SiCN où la configuration retenue est « arête en avant ». Il semblerait que pour les matériaux utilisés en biomédical, au comportement très plastique, l'angle d'attaque « arête en avant » soit trop faible pour solliciter suffisamment l'interface. Tous les essais présentés dans ce chapitre correspondent donc à des rayures « face en avant », et la longueur rayée d a été fixée à 500 μm .

La figure 4.39 présente une courbe de pénétration obtenue lors d'un essai de microrayure sur l'échantillon 1, avec une force d'appui croissant de 0 à 15 mN. On note bien l'apparition d'une force critique F_c , de l'ordre de 5 mN, à partir de laquelle la courbe devient saccadée. En comparaison avec la figure 4.4, on constate que les oscillations de la courbe de pénétration sont nettement plus régulières et amples que sur les couches SiN. L'observation de la rayure au microscope optique montre que ces oscillations sont dues à un délaminage saccadé et régulier de la couche polymère. Le processus de décohésion qui peut être déduit de ces observations est schématisé dans la figure 4.40 :

- Dans un premier temps (a), la matière qui délamine est repoussée à l'avant de l'indenteur, formant un amas de plus en plus élevé.
- A partir d'une hauteur critique, l'indenteur monte sur l'amas de matière (b), créant le pic sur

la courbe de pénétration, et redescend pour amorcer une nouvelle zone délaminée (c).

Comme on pouvait s'y attendre, le comportement des couches polymères en rayure est donc très différent de celui des couches fragiles étudiées dans les paragraphes précédents.

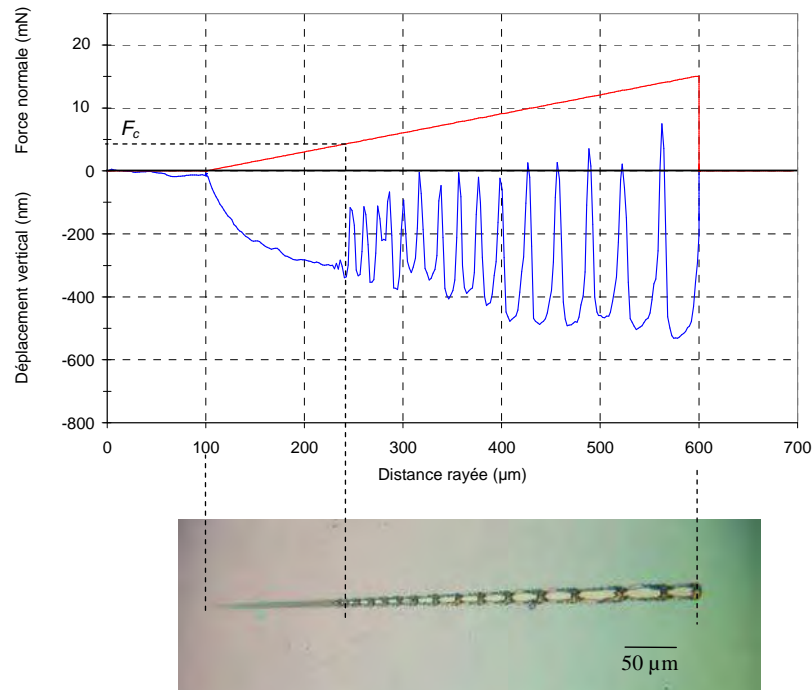


Figure 4.39 : Exemple de courbes obtenues lors d'un essai de micro-rayure sur l'échantillon 1 et observation de la rayure au microscope optique ($F_{max} = 15 \text{ mN}$, $d = 500 \mu\text{m}$).

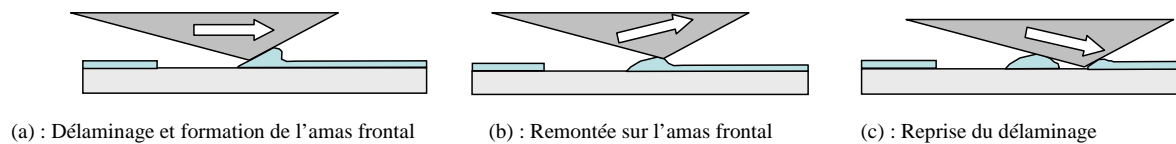


Figure 4.40 : Schéma du processus de délamination de la couche polymère.

6.3 Résultats

6.3.1 Série 1 : mise en évidence de l'effet de la couche greffée

Les échantillons de la série 1 ont été testés avec une force normale allant de 0 à 15 mN et de 0 à 30 mN. Quatre essais ont été réalisés pour chaque protocole et sur chaque échantillon. La figure 4.41a présente les valeurs de F_c relevées sur les échantillons 1, 2 et 3, ainsi que la courbe moyenne des 4 essais à 15 mN et à 30 mN. La force critique moyenne est de 4 mN pour l'échantillon 1, 6 mN pour l'échantillon 2 et 9 mN pour l'échantillon 3. Ces résultats montrent donc une nette augmentation de F_c pour les couches PLGA déposées en présence d'une sous-couche eGTM, comparée à la couche PLGA déposée sur l'acier nu. Ils prouvent donc, sans ambiguïté, l'avantage procuré par la couche électro-greffée vis-à-vis de la résistance à la rayure du système bicouche.

Il est, par contre, difficile de tirer des informations précises de la supériorité de la sous-couche eG2 par rapport à la sous-couche eG1, du fait que ces deux couches greffées sont, non seulement de nature différente, mais également d'épaisseur différente (280 nm pour eG2 contre 130 nm pour eG1). Comme nous l'avons déjà constaté lors des essais sur les couches SiCN, l'augmentation de l'épaisseur du revêtement occasionne inévitablement une augmentation de F_c indépendamment de l'adhérence interfaciale. L'épaisseur de la couche eGTM joue probablement un rôle plus complexe, car dans le cas des polymères, l'adhésion est conditionnée par l'interdiffusion des chaînes polymères, ou « interdigitation ». Il est probable que l'augmentation de l'épaisseur de la sous-couche électro-greffée favorise l'interdigitation des deux matériaux et augmente donc la tenue de l'interface.

On constate sur la figure 4.41a que la variabilité des valeurs de F_c est plus importante que dans le cas des couches de la microélectronique. L'écart entre les valeurs minimales et maximales de F_c peut dans certains cas atteindre 40 % de la valeur moyenne, ce qui n'est pas négligeable. Cette variabilité a été attribuée, en partie, à un phénomène d'encrassement de la pointe Berkovich. En effet, la reproductibilité des résultats s'améliore si la pointe est nettoyée à l'aide d'un solvant, après chaque microrayure, mais cette procédure rallonge considérablement le temps de manipulation. La fluctuation des résultats est aussi due aux hétérogénéités d'épaisseur de la couche polymère supérieure et de la couche greffée, comme en témoignent les écarts types reportés dans le tableau 4.2. Enfin, la rampe de force normale appliquée, c'est-à-dire le rapport entre la force maximale et la longueur de la rayure (F_{max}/d) ne semble pas avoir d'influence sur les résultats (d étant égal à 500 μm pour tous les essais).

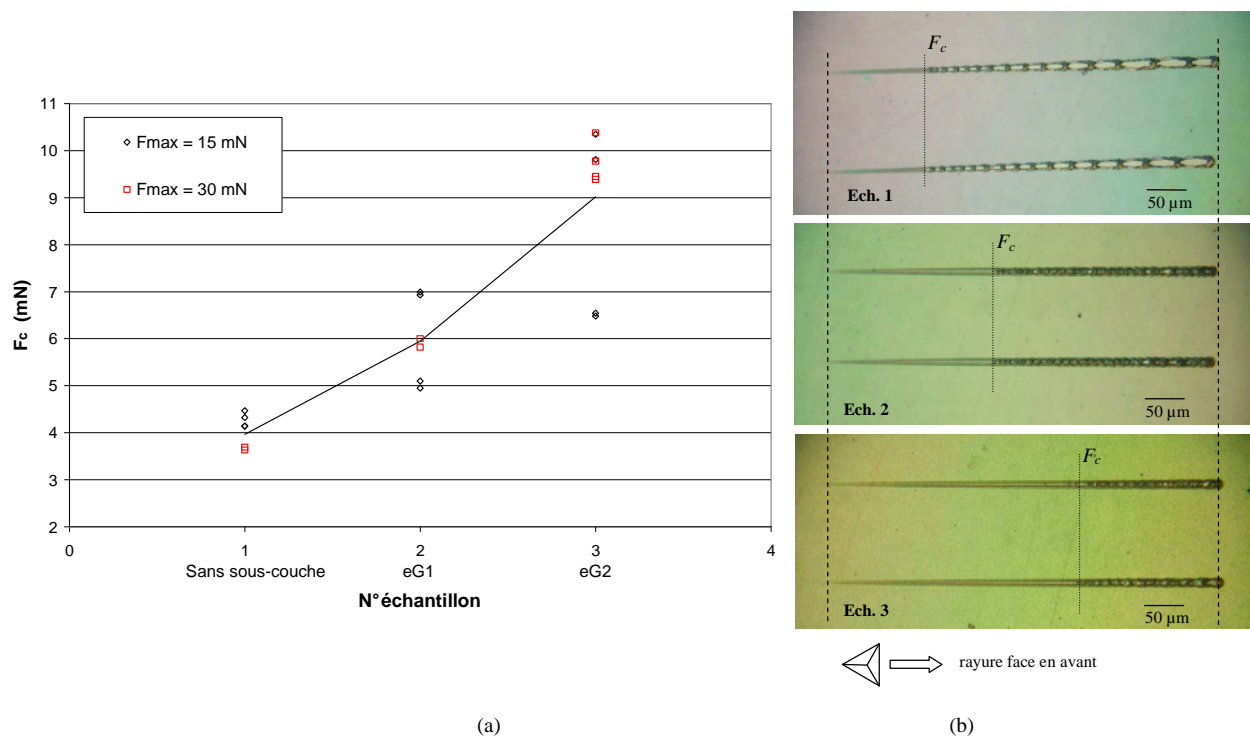


Figure 4.41 : (a) Valeurs de F_c pour les échantillons 1, 2 et 3, et clichés de microscopie optique correspondants (b).

Les clichés microscopiques de la figure 4.41b illustrent bien la différence entre les trois échantillons,

et montrent, notamment pour l'échantillon 1, que lorsque la force critique est faible, les zones délaminées sont étendues. Des essais à force d'appui constante ont été réalisés afin d'étudier l'évolution de la fréquence de délaminage N_d , c'est-à-dire le nombre de zones délaminées rapporté à la longueur rayée, en fonction de la force critique F_c , relevée précédemment. Trois forces ont été appliquées : 20, 25 et 30 mN. La longueur rayée a été maintenue à 500 μm . Deux essais sont réalisés sur chaque échantillon et pour chaque force appliquée. Les résultats sont rapportés sur la figure 4.42. On constate que la fréquence de délaminage est clairement plus élevée sur l'échantillon 3, qui présente la plus forte valeur de F_c . Il semblerait donc que N_d augmente avec la force critique. La fréquence moyenne relevée sur l'échantillon 2 est par contre légèrement plus faible que celle de l'échantillon 1, ce qui infirme la remarque précédente, mais la différence reste très minime. Les tendances sont identiques pour les trois forces appliquées, mais la fréquence de délaminage diminue lorsque la force d'appui maximale augmente.

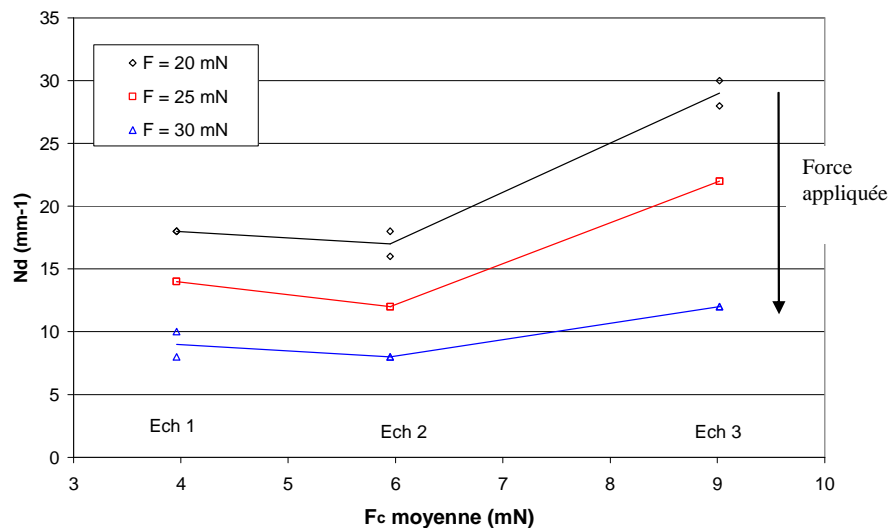


Figure 4.42 : Evolution de la fréquence de délaminage N_d (en mm^{-1}) avec la force critique F_c pour les échantillons 1, 2 et 3.

Ces essais, à force constante, sont particulièrement intéressants pour observer les zones délaminées. Les clichés de microscopie optique de la figure 4.43 montrent des rayures effectuées avec une force de 20 mN sur les trois échantillons étudiés. On ne relève aucune différence notable entre les échantillons 1 et 2, les zones délaminées laissent apparaître, dans les deux cas, l'acier mis à nu. Les zones délaminées de l'échantillon 3 présentent, par contre, des restes de polymères, qui correspondent vraisemblablement à tout ou partie de la sous-couche eG^{TM} . Une analyse de composition de surface serait cependant nécessaire pour connaître la nature de ces traces et localiser le délaminage avec plus de précision. Dans le cas des bicouches étudiés, le délaminage peut en effet s'effectuer aussi bien au niveau des interfaces PLGA/ eG^{TM} ou eG^{TM} / Acier ou de manière cohésive au sein de l'une des deux couches.

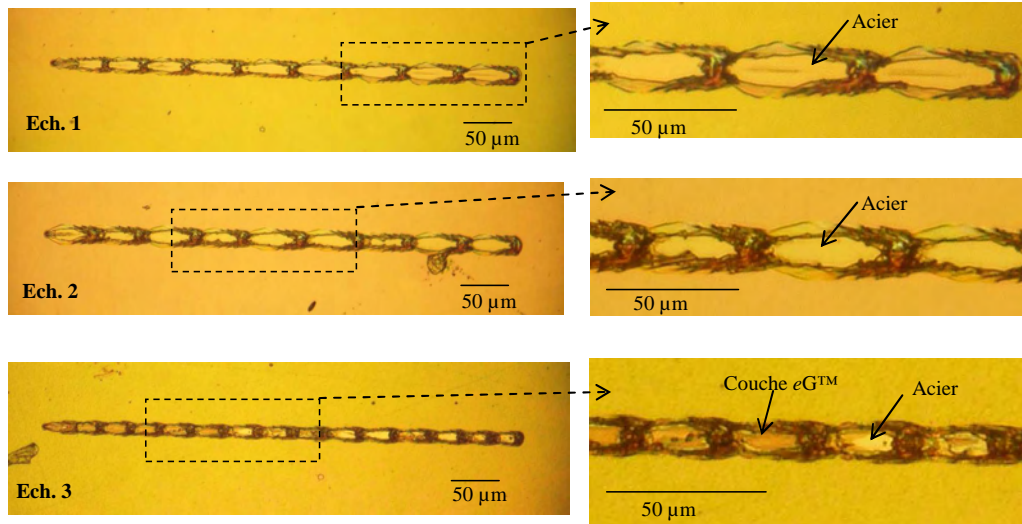


Figure 4.43 : Observation des zones délaminiées sur les échantillons 1 et 3 ($F = 20$ mN)

6.3.2 Série 2 : influence de la température de séchage

Les échantillons de la série 2 (tableau 4.3) ont une épaisseur plus importante que ceux de la série 1 et ont donc été testés uniquement avec une force normale allant de 0 à 30 mN. Pour ces essais, la force critique F_c a été relevée à la fois sur les courbes de pénétration, mais aussi sur les clichés microscopiques afin de limiter les erreurs de mesure. Les résultats sont présentés sous forme de graphique en figure 4.44. Ils montrent que, pour la couche PLGA, le séchage à 80 °C augmente d'un facteur 1,5 la force critique de délamination, en comparaison avec les séchages à 20, 40 et 60 °C. Cette augmentation de F_c est probablement due au fait qu'une température élevée favorise la mobilité des chaînes moléculaires et donc l'interdigitation à l'interface. Pour la couche PLA, la température de séchage n'a, par contre, pas d'influence sur la valeur de F_c .

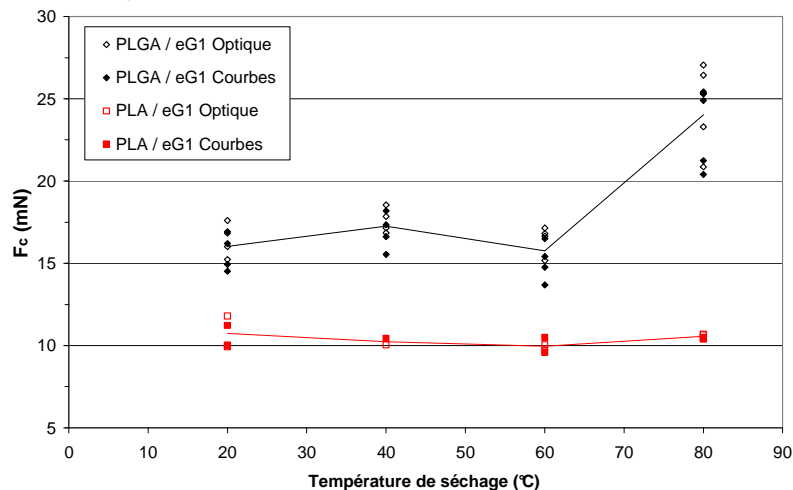


Figure 4.44 : Evolution de F_c avec la température de séchage pour les couches PLGA et PLA (échantillons 4 à 11)

Cette différence entre les couches PLA et PLGA peut s'expliquer par la différence de température de transition vitreuse (T_g) entre ces deux polymères. Bien que nous ne disposions pas d'informations sur la T_g du PLA et du PLGA dans l'état de couche mince, les quelques travaux sur ces matériaux à l'état massif (Venkatraman (2006)) relatent des valeurs de 54,8 °C pour le PLA et 37,5 °C pour le PLGA (PLA 53 % et PGA 47 %). La T_g plus élevée pour le PLA pourrait expliquer qu'il soit moins sensible à la température de séchage, bien que celle-ci soit portée à des valeurs largement supérieures à la valeur de T_g .

7. Conclusion

7.1 Résultats obtenus sur les couches SiN et SiCN

Les résultats obtenus sur les couches SiN et SiCN ont démontré que l'essai de microrayure est un moyen de caractérisation rapide et peu coûteux pour évaluer l'adhérence des revêtements de type céramique utilisés par la microélectronique. La force critique d'endommagement est un critère reproductible et discriminant, qui a permis à Alchimer d'optimiser les traitements chimiques pour l'interface « Dielectric Cap » / Cu. L'interprétation des résultats nécessite cependant la prise en compte des paramètres intrinsèques au revêtement, qui participent au processus d'endommagement au même titre que l'adhésion interfaciale. Cet effet a été clairement mis en évidence par l'accroissement de F_c avec l'épaisseur de la couche SiCN. Il est probable qu'une modification de l'épaisseur de la couche de cuivre changerait aussi la réponse mécanique du système et donc les valeurs de F_c , indépendamment des propriétés de l'interface. L'état d'usure de la pointe Berkovich est également un paramètre qui influe fortement sur la force critique, même si les tendances dégagées restent assez difficiles à interpréter. La fragilité de la pointe constitue une difficulté supplémentaire, sa dégradation n'étant pas régulière et pouvant se faire de manière brutale. Afin d'étudier ce paramètre avec plus de précision, il serait nécessaire de calibrer la forme effective de l'indenteur par des essais de rayure sur des matériaux étalons tels que la silice ou l'aluminium massif.

Comme tout essai d'adhérence, l'essai de microrayure possède ses limites et la force critique maximale qui peut être identifiée sur les échantillons étudiés est de l'ordre de 3,5 mN. Plus l'adhérence est élevée, plus la dispersion des résultats augmente et plus il est difficile d'établir un classement des échantillons. L'utilisation d'un indenteur sphérique pourrait résoudre ce problème, dans la mesure où l'angle d'attaque d'une telle pointe augmente avec la pénétration (de 0 à 90°), ce qui modifie donc la sollicitation mécanique, et pourrait favoriser la décohésion de la couche. L'indenteur Berkovich possède un angle d'attaque constant (au défaut de pointe près), et l'augmentation de la pénétration ne fait qu'augmenter le niveau de contraintes sans en modifier l'orientation.

La complexité de l'essai de rayure et des échantillons étudiés, constitués d'un empilement de deux couches minces de nature très différentes, rend particulièrement ardue l'analyse mécanique. Un modèle par éléments finis a donc été développé pour comprendre plus précisément les mécanismes mis en jeu. La reconstitution des courbes force-pénétration a permis, dans un premier temps, de vérifier que le modèle représente l'essai réel avec suffisamment d'exactitude. L'étude des contraintes planes générées dans la

couches mince a mis en évidence des zones de traction et de compression très importantes à l'avant de l'indenteur, expliquant l'apparition des fissures et des cloques autour de la zone de contact. L'analyse des contraintes à l'interface SiCN/Cu a révélé d'importantes contraintes normales de traction, probablement responsables de la décohésion de l'interface. Ces contraintes augmentent avec la pénétration, mais diminuent avec l'épaisseur de la couche, ce qui permet d'expliquer l'évolution expérimentale de F_c avec l'épaisseur de SiCN. La simulation numérique a aussi permis de confirmer que la dureté apparente en microrayure est largement plus élevée (d'un facteur 1,5 à 2) que la dureté normale mesurée en indentation ; en outre, elle montre des différences importantes du mode de déformation de l'empilement dans les deux types d'essais.

7.2 Application de l'essai au biomédical

L'application de l'essai aux couches polymères utilisées par AlchiMedics a permis d'élargir son champ d'application et de répondre, en partie, à la problématique énoncée par l'industriel, concernant le revêtement de stent actif. La différence fondamentale de comportement entre les matériaux utilisés en biomédical, et les couches SiN et SiCN, a cependant nécessité quelques modifications du protocole expérimental. La ductilité de la couche polymère engendre, au dessus de la force critique, un processus périodique constitué d'un délaminage, d'une accumulation frontale, et d'une remontée de l'indenteur. Les essais ont révélé, en outre, une dispersion des valeurs de F_c beaucoup plus élevée, du fait de l'encrassement de la pointe et des hétérogénéités d'épaisseur des revêtements.

Les résultats ont mis en évidence l'effet notable de la sous-couche eGTM sur l'adhérence du système bicouche. Les différences constatées entre les sous-couches eG1 et eG2 peuvent s'expliquer par la différence d'épaisseur ou une meilleure affinité de la couche eG2 avec le PLGA. Cette étude pourrait donc être complétée en calculant les paramètres de solubilité des différents polymères, et en déterminant l'influence de l'épaisseur de la couche eGTM sur l'adhérence du système. Les résultats ont aussi montré qu'une température de séchage à 80 °C augmente l'adhérence du couple PLGA/ eG1, ce qui n'est pas le cas du couple PLA/ eG1. La mesure des T_g des différents polymères en contact, dans l'état de couche mince, pourrait éclaircir nos conclusions sur ce point.

Références bibliographiques

Beake (2005)

B.D. Beake, S.P. Lau, « Nanotribological and nanomechanical properties of 5–80 nm tetrahedral amorphous carbon films on silicon », *Diam. Relat. Mater.* 14 (2005) 1535-1542.

Beake (2006)

B.D. Beake, A.A. Ogwu, T. Wagner, « Influence of experimental factors and film thickness on the measured critical load in the nanoscratch test », *Mater. Sci. Eng.* A423 (2006) 70-73

Benjamin (1960)

P. Benjamin et C. Weaver, « Measurement of adhesion of thin films », *Proc. Roy. Soc. Lond. Series A* 254 (1277) (1960) 163-176.

Bucaille (2001)

J.L. Bucaille, « Simulation numérique de l'indentation et de la rayure des verres organiques », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001.

Bull (1997)

S.J. Bull, « Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test », *Tribol. Int.* 30 (1997) 491-498.

Bull (2006)

S.J. Bull, E.G. Berasetegui, « An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing », *Tribol. Int.* 39(2) (2006) 99-114

Darque-Ceretti (2003)

E. Darque-Ceretti, E. Felder, « Adhésion et adhérence », Sciences et techniques de l'ingénieur, CNRS Editions, Paris, 2003

Heavens (1950)

O. S. Heavens, « Adhesion of metal films produced by vacuum evaporation » *J. Phys. Radium* 11 (1950) 355-359.

Huang (2001)

L.Y. Huang, K.W. Xu, J. Lu, « Evaluation of scratch resistance of diamond-like carbon films on Ti alloy substrate by nano-scratch technique », *Diam. Relat. Mater.* 11 (2002) 1505-1510

Huang (2004)

L.Y. Huang, J. Lu, Kewei Xu, « Elasto-plastic deformation and fracture mechanism of a diamond-like carbon film deposited on a Ti–6Al–4V substrate in nano-scratch test », *Thin Solid Films*, 466 (2004) 175-182.

Jedrzejowski (2004)

P. Jedrzejowski, J. Cizek, A. Amassian, J.E. Klemberg-Sapieha, J. Vlcek, L. Martinu, « Mechanical and optical properties of hard SiCN coatings prepared by PECVD », *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 201–207

Li (2006)

J. Li, W. Beres, « Three-dimensional finite element modelling of the scratch test for a TiN coated titanium alloy substrate », *Wear*, 260 (2006) 1232–1242

Stelzner (2005)

Th. Stelzner, F. Falk, H. Stafast, D. Probst, H. Hoche, « Plasma-enhanced CVD of hard SiCN thin films using Bis-(trimethylsilyl)carbodiimide or Hexamethyldisilazane as single source precursors » http://www.ipht-jena.de/files/eurocvd-15_2005_.pdf

Sundaram (2004)

K.B. Sundaram, Z. Alizadeh, R.M. Todi, V.H. Desai, « Investigations on hardness of rf sputter deposited

SiCN thin films », *Mater. Sci. Eng.* A368 (2004) 103-108

Venkatraman (2006)

S.S. Venkatraman, L.P. Tan, J.F.D. Joso, Y.C.F. Boey, X. Wang, « Biodegradable stents with elastic memory », *Biomaterials* 27 (2006) 1573-1578

Sources Internet

[01] : Transvalor computer codes « FORGE » : <http://www.transvalor.com> (Oct 2007)

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse a été dicté par une problématique industrielle, portant sur la caractérisation mécanique de couches minces pour des applications en microélectronique et en biomédical. Il a permis de développer des méthodes de mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de ces couches minces, basées sur un appareil de nanoindentation.

Mesure des propriétés mécaniques des couches minces par nanoindentation

Bien qu'il ait fait l'objet de nombreuses études, depuis l'utilisation massive des couches minces et des revêtements de surface dans l'industrie, l'interprétation mécanique de l'essai de nanoindentation normale pose toujours problème. Les équations établies par Oliver et Pharr, utilisées par défaut sur la plupart des appareils, ne sont pas adaptées aux matériaux élasto-plastiques comme les métaux. Les valeurs de dureté et de module d'élasticité doivent être corrigées en tenant compte de la formation d'un bourrelet qui augmente l'aire de contact entre l'indenteur et la matière. L'analyse de cet essai est encore plus complexe lorsqu'il est appliqué à une couche mince. Comme l'ont déjà démontré de précédents travaux réalisés au Cemef, la présence d'un substrat, plus dur que le film, perturbe la déformation de la matière, accentuant la croissance du bourrelet, ce qui occasionne une augmentation apparente des valeurs de dureté au cours de la pénétration.

Nos travaux expérimentaux, appuyés par la simulation numérique, ont montré que, dans le cas des couches de cuivre élaborées par Alchimer, la formation du bourrelet ne suffit pas à expliquer la croissance des courbes expérimentales. Nous avons en effet mis en évidence une capacité d'écrouissage du cuivre qui, combinée au confinement de la couche entre l'indenteur et le substrat, augmente son niveau de déformation et provoque une croissance drastique des valeurs de dureté. Ce résultat très intéressant permet également d'expliquer les différences constatées en fonction des recuits, la capacité d'écrouissage du cuivre augmentant avec la température de recuit.

Ces travaux ne suffisent cependant pas à établir la loi de comportement réelle du matériau. Pour ce faire, il faudrait réaliser des mesures d'indentation avec un indenteur de géométrie différente afin de pouvoir calculer les coefficients de la loi d'écrouissage. Une autre perspective serait de compléter l'étude en mesurant, par AFM, la géométrie réelle de l'empreinte de nanoindentation laissée dans le cuivre. Cela permettrait de comparer les aires de contact et la hauteur de bourrelet expérimentales et numériques, et de confronter le modèle axisymétrique avec le cas réel tridimensionnel.

D'un point de vue industriel, ce travail montre que les propriétés mécaniques des couches de cuivre ECD, qui conditionnent en partie la fiabilité des structures d'interconnexion, sont étroitement liées à la microstructure du matériau, et donc aux conditions de dépôt. La réalisation d'essais de nanoindentation sur des couches ECD élaborées à partir de couches de germination obtenues par plusieurs techniques traditionnelles (PVD, CVD), en comparaison avec la technologie *eG Seed™*, constitue donc une

perspective très intéressante pour Alchimer.

L'application de la nanoindentation sur les couches polymères élaborées par AlchiMedics pourrait également apporter des informations essentielles sur le comportement des couches électro-greffées et des systèmes bicouches déposés sur l'acier. La connaissance des propriétés mécaniques de ces revêtements permettrait de déterminer leur capacité à supporter la déformation imposée lors du déploiement du stent. Des essais préliminaires, non présentés dans ce manuscrit, ont montré qu'il est possible d'obtenir les modules de conservation E' et de perte E'' , ainsi que la dureté des couches minces polymères. Néanmoins, l'analyse mécanique de l'essai de nanoindentation sur les matériaux polymères est un exercice très difficile, qui nécessiterait donc une étude approfondie.

Essai d'adhérence par nanoindentation sur coupe

L'essai de CSN est très récent, comparé à la plupart des autres essais d'adhérence. Son originalité tient au fait qu'il n'est applicable qu'aux revêtements déposés sur un substrat fragile ; il est donc particulièrement adapté aux couches minces de la microélectronique, domaine pour lequel le besoin de caractérisation mécanique s'est significativement amplifié avec la réduction des dimensions critiques et l'introduction du cuivre pour les interconnexions. Cet essai n'en présente pas moins un intérêt indéniable de par la facilité de préparation des échantillons, et la possibilité qu'il offre d'étudier l'adhérence localement et dans des structures comportant des gravures. En outre, l'observation en microscopie électronique à balayage permet d'identifier rapidement l'interface la plus faible.

Les travaux de cette thèse ont permis d'améliorer le protocole expérimental de cet essai, qui repose sur un processus de rupture difficile à maîtriser. L'utilisation d'un appareil piloté en déplacement serait une solution radicale à ce problème, en permettant de contrôler avec précision la pénétration de l'indenteur et donc l'étendue de la zone délaminée.

Nos expériences ont démontré que, lorsque la distance entre l'indenteur et l'interface varie, la longueur de fissure ($a-b$) est une fonction linéaire du déplacement résiduel du film de cuivre u_f : la pente R permet alors une évaluation rapide de l'adhérence du revêtement. Les résultats des essais avec différents recuits ont ainsi démontré que la température de recuit accroît l'adhérence de l'interface Cu/Ta de manière considérable, au point que, pour le traitement le plus performant, c'est l'interface TaN/SiO₂ qui devient l'interface la plus faible. Une analyse de composition chimique de l'interface ou de l'interphase fournirait des informations précieuses pour expliquer ce phénomène. Nos essais ont également montré que les gravures du substrat augmentent l'adhérence apparente du revêtement. Dans le cas des tranchées à facteur d'aspect élevé (rapport entre hauteur et largeur des structures), la propagation de la fissure suit un chemin complexe, qui dépend de l'orientation des tranchées vis-à-vis de l'essai.

La quantification en terme d'énergie d'adhérence est, par contre, plus délicate, du fait de la déformation plastique généralisée du film de cuivre et de la forme géométrique complexe de la zone délaminée. Le modèle numérique, que nous avons développé, montre que l'énergie de déformation du blister par unité d'aire délaminée est bien corrélée aux valeurs de R mais dépend des conditions de l'essai,

notamment de la distance séparant l'indenteur de l'interface lors de l'essai. Un calcul plus exact de l'énergie de déformation, et du taux critique de restitution d'énergie, pourrait être obtenu en modélisant l'interface par l'incorporation d'éléments cohésifs (*Cohesive Zone Elements*). Par ailleurs, la déformation plastique pourrait être fortement limitée en accroissant l'épaisseur du revêtement ou en déposant une couche dure sur le cuivre, de manière à retrouver un état de dissipation plastique confinée. Cette solution résoudrait également le problème de déchirement de la couche de cuivre quand l'adhérence est élevée.

Pour une application industrielle de l'essai de CSN, une comparaison des résultats avec l'essai de flexion quatre points, qui fait référence pour les mesures d'adhérence en microélectronique, semble une étape indispensable. Elle permettrait d'étalonner la méthode de mesure en établissant un lien entre le rapport géométrique R (ou l'énergie de déformation calculée par simulation numérique W_A) et le taux critique de restitution d'énergie G_c , calculé par flexion quatre points, qui est utilisé comme critère de validation par les industriels.

L'évolution la plus importante, souhaitée par Alchimer, serait de pouvoir utiliser la CSN dans des structures gravées pour mettre en évidence l'amélioration d'adhérence procurée par la technologie *eG Seed™* sur les parois verticales, une des faiblesses de la technologie actuelle (PVD) étant la mauvaise couverture des parois verticales des tranchées, occasionnant, sur ces parties, une adhérence plus faible du revêtement ECD. Dans l'état actuel, l'essai de CSN provoque un délaminage sur plusieurs microns, ce qui représente un nombre important de motifs et en conséquence des dizaines de parois horizontales et verticales. Cette évolution de l'essai, qui représenterait une étape majeure pour son application industrielle, nécessite donc de pouvoir estimer la contribution des parois verticales et horizontales sur l'adhérence globale du revêtement.

Essai de microrayure sur couches SiN et SiCN

L'essai de microrayure est un des essais d'adhérence les plus simples à mettre en œuvre, et son interprétation qualitative, en terme de force critique d'endommagement, est une méthode d'évaluation rapide et reproductible de la tenue mécanique d'un revêtement. Les travaux réalisés en microélectronique ont ainsi permis, en parallèle avec d'autres caractérisations, de choisir le traitement de surface le plus adapté pour l'interface SiN/Cu ou SiCN/Cu.

Cet essai est en réalité extrêmement complexe du point de vue mécanique et les résultats dépendent d'un grand nombre de paramètres tels que l'épaisseur de la couche et l'usure de la pointe. La simulation numérique de l'essai mené sur SiCN/Cu a permis d'approfondir la compréhension des mécanismes mis en jeu et a notamment montré que l'endommagement du revêtement est dû à d'importantes contraintes de traction, de compression, et de cisaillement au sein du revêtement, la rupture de l'interface pouvant s'expliquer par la présence de contraintes de traction interfaciales.

Les perspectives ouvertes par ces travaux sont nombreuses. Le modèle numérique développé ouvre la voie à plusieurs études comme l'influence du rayon de courbure de la pointe (et donc de son usure), ou celle du frottement sur les contraintes et l'endommagement. D'un point de vue expérimental, il nous

paraît important d'étudier avec plus de rigueur la vitesse d'usure de la pointe et son influence sur les résultats de microrayure. Des mesures de géométrie par AFM, à intervalles réguliers, seraient un moyen efficace de suivre la dégradation de l'indenteur. Il serait également judicieux de calibrer la fonction d'aire de la pointe en rayure plutôt qu'en indentation, pour ne prendre en compte que la surface réellement en contact lors de l'essai.

Enfin, l'étude devrait être complétée par une mesure des contraintes résiduelles des couches SiN et SiCN, afin de les prendre en compte dans le calcul numérique. Des contraintes résiduelles compressives favorisent le délaminage du revêtement par flambage, et pourraient donc jouer un rôle important dans le processus d'écaillage. Une comparaison des résultats avec l'essai de flexion quatre points permettrait, comme pour l'essai de CSN, d'étalonner ce moyen d'essai et d'établir une relation entre la force critique de délaminage et le taux critique de restitution d'énergie G_c .

Essai de microrayure appliqué au biomédical

Les résultats de microrayure sur les échantillons élaborés par AlchiMedics ont mis en évidence un délaminage beaucoup moins franc de la couche polymère, dû à un phénomène périodique d'accumulation de matière à l'avant de l'indenteur et de remontée de la pointe sur le bourrelet frontal. Bien que l'étude de l'influence de l'épaisseur et de la composition de la couche greffée reste un point non achevé, l'accroissement d'adhérence procuré par la sous-couche électro-greffée pour le revêtement de stent actif a été clairement démontré. L'essai de microrayure ouvre, plus généralement, la voie à de nombreuses études et notamment:

- l'influence de l'état de surface et du nettoyage du substrat sur l'adhérence,
- la comparaison avec d'autres substrats utilisés pour les stents actifs comme le Nitinol (alliage nickel-titane à mémoire de forme) ou le CrCo (alliage chrome-cobalt),
- la comparaison avec des primaires d'adhésion concurrentes telles que les silanes ou avec des revêtements déjà utilisés pour les stents actifs comme le Parylène.

Une évolution envisageable de ces travaux serait d'appliquer l'essai de microrayure directement sur le stent, de façon à se rapprocher de la configuration réelle du dépôt et de l'état de surface réel du substrat. La principale difficulté serait alors de maintenir fermement le stent sur le porte échantillon du nanoindenteur. L'étude de la tenue du revêtement en milieu physiologique permettrait de se rapprocher encore plus des conditions réelles d'utilisation de ces matériaux.

D'autres essais d'adhérence sont envisageables pour ces couches polymères, comme le pelage, généralement bien adapté aux revêtements souples. Des essais de pelage réalisés par AlchiMedics et au Cemef sur des couches électro-greffées et sur des revêtements supérieurs ont mis en évidence la problématique du choix de l'adhésif, qui doit être suffisamment puissant pour décoller le polymère. Un essai de traction sur éprouvette revêtue, qui avait été mis en place au début de la thèse pour évaluer la résistance du revêtement à la fissuration, pourrait également être re-considéré. Le développement de cet essai n'a pas été poursuivi car le niveau de déformation imposé au revêtement au cours de la traction est

largement inférieur à celui qui a lieu dans les coudes des stents, faisant qu'aucun endommagement n'avait pu être observé dans la plupart des cas. Des essais sur des revêtements ayant subi un vieillissement (en milieu physiologique ou à l'air ambiant), et présentant une adhérence ou une résistance mécanique plus faible, pourraient solutionner ce problème et rendre utilisable l'essai de traction.

Annexe : Calcul de la fonction d'aire d'un indenteur Berkovich

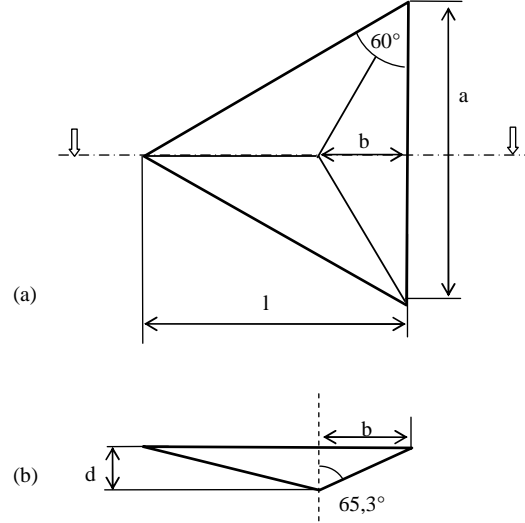


Figure 1 : Géométrie de l'indenteur Berkovich. (a) Vue de dessus, (b) vue en coupe

L'indenteur Berkovich est une pyramide à trois faces, dont la base est un triangle équilatéral. Les faces ont une inclinaison de $65,3^\circ$ par rapport à l'axe vertical. La fonction d'aire $A(d)$ d'un indenteur Berkovich parfait, c'est-à-dire l'aire projetée en fonction de la distance d depuis la pointe, peut être calculée, géométriquement, comme suit:

$$A(d) = \frac{al}{2} \quad \text{eq. 1}$$

La vue de dessus de l'indenteur (fig. 1a) montre qu'il existe la relation suivante :

$$l = \frac{a}{2} \tan 60 = \frac{a}{2} \sqrt{3} \quad \text{eq. 2}$$

Ce qui donne, en remplaçant l dans l'équation 1:

$$A(d) = \frac{a^2 \sqrt{3}}{4} \quad \text{eq. 3}$$

La figure 1a montre que l'on peut également écrire :

$$b = \frac{a}{2} \tan 30 = \frac{a}{2\sqrt{3}} \quad \text{eq. 4}$$

ce qui donne donc :

$$a = 2\sqrt{3}b \quad \text{eq. 5}$$

En remplaçant a dans l'équation 3 on obtient alors :

$$A(d) = 3\sqrt{3}b^2 \quad \text{eq. 6}$$

Or, la vue en coupe de l'indenteur (fig. 1b) montre qu'il est possible de relier b à d suivant la relation :

$$b = d \tan 65,3 \quad \text{eq. 7}$$

Ce qui donne finalement, en substituant b dans l'équation 6 :

$$A(d) = 3\sqrt{3}d^2 \tan^2 65,3 = 24,56d^2 \quad \text{eq. 8}$$

Mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de couches minces par des essais dérivés de la nanoindentation. Application à la microélectronique et au biomédical

Ce travail s'articule autour de trois essais mécaniques mis en place sur un appareil de nanoindentation pour caractériser des couches minces de cuivre, de SiN et de SiCN pour des applications microélectroniques (interconnexion), et des couches minces polymères pour des applications biomédicales (revêtement de stent actif).

L'essai de nanoindentation normale a été utilisé pour la mesure des propriétés mécaniques des couches de cuivre (500 nm d'épaisseur) déposées sur un substrat Ta/TaN/SiO₂/Si. Les résultats expérimentaux, appuyés par une simulation numérique 2D, ont démontré l'inadéquation du modèle d'Oliver et Pharr pour ces couches minces métalliques du fait de la croissance d'un bourrelet autour de la zone de contact. Un effet d'écrouissage des couches de cuivre, augmentant avec leur température de recuit, a également été mis en évidence par une croissance drastique des valeurs de dureté au cours de la pénétration de l'indenteur.

L'essai de nanoindentation sur coupe ou « Cross Sectional Nanoindentation » a été employé pour mesurer l'adhérence de ces mêmes couches de cuivre. Les travaux expérimentaux ont permis d'améliorer le protocole expérimental et l'interprétation mécanique de cet essai récent. Les résultats ont mis en évidence la forte influence de la température de recuit et de la présence, ou non, de gravures sur l'adhérence des couches. Une approche numérique 3D a été développée pour la quantification énergétique de l'essai.

L'essai de micro-rayure a permis, dans un premier temps, d'évaluer l'adhérence des couches dures SiN et SiCN (40 à 120 nm) déposées sur un substrat Cu/Ta/TaN/SiO₂/Si. L'accent a été mis sur l'influence de l'épaisseur de la couche et de l'usure de la pointe sur la force critique d'endommagement. Une modélisation par éléments finis a montré que le délaminage de la couche mince est provoqué par d'importantes contraintes à l'interface SiCN/Cu et dans le revêtement. L'essai de micro-rayure a ensuite été appliqué à des couches polymères (500 à 1000 nm) déposées sur acier inoxydable. Ces échantillons présentent un comportement radicalement différent de celui des couches SiN ou SiCN. Les résultats montrent l'avantage procuré par une couche électro-greffée utilisée en tant que primaire d'adhésion.

Mots-clés : couches minces, adhérence, nanoindentation, rayure, simulation numérique

Adhesion and mechanical properties measurement of thin films by tests based on nanoindentation. Application to microelectronics and biomedical.

Three different tests, developed on a nanoindentation apparatus, are used for the mechanical characterization of various thin films: Cu, SiN and SiCN films for microelectronics (interconnection) and polymer films for biomedical (drug eluting stent).

Basic nanoindentation test is used for the measurement of mechanical properties of 500 nm Cu thin films deposited on Ta/TaN/SiO₂/Si substrate. The experimental results and the 2D finite element calculations show the inadequacy of the Oliver and Pharr analysis for this kind of materials, because of the growth of a pile-up around the contact area. A work-hardening effect also induces a huge increase of the hardness values during penetration. This work-hardening effect is influenced by annealing temperature of the Cu films.

Mechanical adhesion of Cu films was then measured by Cross Sectional Nanoindentation (CSN). The experimental procedure and the mechanical interpretation of this test were strongly improved. Results show the influence of annealing temperature and substrate patterning on Cu adhesion. A 3D numerical simulation is developed to calculate deformation energy spent during film delamination.

A micro-scratch test was employed for adhesion measurement of SiN and SiCN thin films (40 to 120 nm) deposited on Cu/Ta/TaN/SiO₂/Si substrate. The influence of the film thickness and the wear of the indenter tip on the critical force are studied. Finite element calculations show that the delamination at critical force is due to high stress in the SiCN film and at SiCN/Cu interface. Micro-scratch test was then applied to polymer films (500 to 1000 nm) deposited on stainless steel. The results show the enhancement of the adhesion when an electro-grafted sub-layer is used to promote steel/polymer interface.

Keywords: thin films, adhesion, nanoindentation, scratch test, numerical simulation